



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par **Claire LAVOLLEE**

Le **23 novembre 2015**

**Revêtements hybrides architecturés élaborés par voie sol-gel pour
la protection anticorrosion et anti-usure de l'acier DC04**

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

Unité de recherche :

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

Directeurs de thèse :

Marie GRESSIER
Marie-Joëlle MENU

Maître de conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse 3
Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse 3

Rapporteurs :

Jocelyne BRENDLE
Fabrice ROSSIGNOL

Professeur – IS2M, Université de Haute-Alsace
Directeur de recherches – SPCTS, Université de Limoges

Autres membres du jury :

Fabien DELPECH
Stefano ROSSI
Julien GARCIA
Jean REBY

Professeur – LPCNO INSA, Université de Toulouse 3
Professeur – Université de Trente, Italie
Docteur – CETIM, Senlis
Ingénieur – CETIM, Nantes

Examineur
Examineur
Examineur
Invité

« Les problèmes sont rares dans les airs. C'est toucher le sol qui est dangereux. »

Amélia Earhart

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du CIRIMAT, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux à Toulouse dans l'équipe de recherche RTS « Revêtements et Traitements de Surface ». Cette thèse CIFRE a été financée et effectuée en collaboration avec le CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques) de Senlis.

Je remercie Philippe **THAILADES** de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements tous particuliers à Marie-Joëlle **MENU**, Professeur à l'Université de Toulouse III et Marie **GRESSIER**, Maître de conférences à l'Université de Toulouse III pour leur chaleureux accueil à mon arrivée en stage de Master 2, la transmission de leur savoir scientifique, leur grande disponibilité malgré leurs emplois du temps chargés et également leur patiente relecture de ce manuscrit.

Je remercie Jean-Michel **SOBRINO**, responsable R&D matériaux métalliques et traitements au CETIM pour m'avoir donné l'opportunité de bénéficier de cette approche industrielle de la recherche. Je remercie également Julien **GARCIA**, docteur pour son suivi tout au long de ces 3 années et enfin Jean **REBY**, ingénieur pour m'avoir bien éclairé sur les traitements de surface du côté de l'industrie.

Je suis aussi particulièrement reconnaissante envers Florence **ANSART**, Professeur à l'Université Toulouse III pour ses nombreux conseils, ainsi que Jean-Pierre **BONINO** et Viviane **TURQ**, respectivement, Ingénieur de Recherche CNRS au CIRIMAT et Professeur à l'Université Toulouse III pour l'aide qu'ils m'ont apportés lors des missions évoquées dans ce mémoire.

Je remercie Mme Jocelyne **BRENDLE**, Professeur à l'Université de Haute Alsace et M. Fabrice **ROSSIGNOL**, Directeur de recherches au SPCTS de l'Université de Limoges, pour leur apport scientifique en qualité de rapporteurs de ce mémoire. Mes remerciements vont de même à M. Fabien **DELPECH**, Professeur à l'Université Toulouse III et Stefano **ROSSI**, Professeur à l'Université de Trente, pour leur examen sur mes travaux.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui se sont impliquées d'un point de vue technique dans ce travail : Yannick **COPPEL** pour la RMN à l'état solide, Stéphane **LE BLOND DU PLOUY** pour les clichés MEB-FEG, Lucien **DATAS** pour les clichés MET-ARM, Jean-Jacques **DEMAY** pour les fractures cryogéniques. Egalement, l'enthousiasme de **MARIE-CLAIRE**, **ABDE** et **VINCENT**, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions dans les bons comme les mauvais moments, merci pour votre bonne humeur quotidienne !

J'aimerais spécialement présenter ma reconnaissance au laboratoire de Stefano **ROSSI** à Trente en Italie dans lequel j'ai pu travailler et vivre au contact de personnes qui ont su me faire partager leurs coutumes, leur langue et me faire passer 2 mois dépayés et très enrichissants. Je remercie sincèrement **MICHELE, LUCA, MATIAS, MARCO, SIMONE**.

Enfin, je remercie les doctorants et autres personnels pour leur accueil sympathique et pour m'avoir intégrée rapidement au sein de l'équipe et tout particulièrement les personnes qui ont compté et rythmé mon quotidien, je pense à **VALERIE et ISABELLE**, avec qui j'ai partagé mon bureau pendant 2 ans et demi, **CAROLINE** et **MAXIME** pour leur aide dans l'avancement de mes travaux.

Mes remerciements vont à **CLAIRE, MICHETTE, ANEESHA, PAULINE, WAN-YU**, avec qui j'ai pu exprimer mes talents créatifs. Egaleme nt à **CANDIDA**, pour sa gentillesse à toute épreuve, **LAURA**, jeune doctorante très sympa qui a rejoint le bureau.

LEO et sa musique d'ambiance, **Fafa**, dont l'accent irrésistible de l'Aude n'a pu m'éviter quelques moqueries faciles, et aussi à **BENJAMIN**, pour sa précieuse écoute.

ALEXIS, mon collègue de réunion mais surtout la tornade du laboratoire qui faisait régner une bonne ambiance et à qui je vau x le petit nom 'Clairett' de Die...'

Je remercie **FLORENT**, compagnon d'expérience du labo d'en face, **DALYA**, alias Dadidou, et son joli sourire. **RORO**, ami d'équipe restreinte, avec qui j'ai beaucoup parlé et partagé de repas/TV !

IMANE, alias Bella, qui nous a amené le soleil marocain à travers sa bonne humeur et avec qui j'ai noué une belle amitié.

JESSICA, alias poulche, amie boxeuse, oui je précise, avec qui j'ai partagé beaucoup de moments forts... voyages improvisés en Allemagne, les congrès et avec qui l'aventure continue !

Pour conclure, je remercie très sincèrement ma famille, particulièrement mes parents et ma sœur qui m'ont soutenue et qui ont été présents le jour de ma thèse.

Et enfin, **GUIGUI**, qui a été particulièrement présent en fin de thèse et qui a été un moteur et d'un grand réconfort lors de moments de doute ou de stress, je te remercie très sincèrement pour avoir été là.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I - Etude bibliographique	5
1. Contexte.....	7
1.1. Matériaux pour pompes.....	7
1.1.1. Les alliages fer-carbone	7
1.1.2. Les aciers inoxydables	10
1.1.3. Les aciers au carbone ordinaires.....	12
1.1.4. Les fontes	13
1.2. La corrosion	14
2. Protections anticorrosion et anti-usure actuelles des aciers non ou faiblement alliés	16
2.1. Protection cathodique par anode sacrificielle	17
2.2. Protection par des métaux autres que le zinc	18
2.3. Protection par des revêtements organiques	19
3. Protections anticorrosion et anti-usure innovantes des aciers au carbone ordinaires.....	20
3.1. Traitement de surface.....	21
3.2. Revêtement hybride élaboré par voie sol-gel.....	23
3.2.1. Procédé sol-gel.....	23
3.2.2. Revêtements hybrides anticorrosion et anti-usure	28
3.3. Revêtement densifié par traitement laser.....	35
3.3.1. Densification de l'alumine	35
3.3.2. Densification de la zircone	37
3.3.3. Densification de la zircone yttrée	39
4. Conclusion.....	41
5. Vers mes travaux de thèse	41

Chapitre II - Partie expérimentale	45
1. Elaboration des revêtements.....	47
1.1. Formulations des sols de la couche primaire.....	47
1.2. Formulations des sols de la couche chargée	48
1.2.1. Couche chargée non optimisée	48
1.2.2. Couche chargée optimisée.....	49
2. Mise en œuvre des revêtements et traitements thermiques	50
2.1. Préparation de surface de l'acier DC04	50
2.2. Mise en forme des revêtements	51
2.3. Traitement thermique.....	52
3. Techniques de caractérisation	53
3.1. Analyses physico-chimiques et structurales	53
3.1.1. Viscosité des sols.....	53
3.1.2. Analyses thermiques (ATD - ATG).....	53
3.1.3. Diffractions des rayons X	53
3.1.4. Spectroscopie RMN du solide	53
3.2. Caractérisations morphologiques des revêtements	54
3.2.1. Analyse topographique	54
3.2.2. Microscopie optique et analyse d'images	55
3.2.3. Microscopie électronique à balayage	55
3.2.4. Microscopie électronique à transmission	56
3.3. Analyse chimique de la surface	56
3.3.1. Spectrométrie d'émission optique	56
3.3.2. Spectroscopie XPS.....	56
3.3.3. Microanalyse X.....	57

3.4. Mesure d'hydrophobicité.....	57
3.5. Caractérisations mécaniques	58
3.5.1. Nanorayage	58
3.5.2. Nanoindentation	59
4. Résistance à la corrosion	60
4.1. Test de tenue en immersion	60
4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	61
5. Résistance à l'usure	62
6. Technique de densification laser	64

Chapitre III - Faisabilité d'un revêtement architecturé élaboré par voie sol-gel sur acier non allié	67
1. Matériau de l'étude : acier DC04	70
1.1. Analyses chimiques, morphologiques, structurales.....	70
1.2. Préparation de surface.....	72
2. Couche primaire hybride	76
3. Couche épaisse chargée et revêtements architecturés	80
3.1. Elaboration de la couche épaisse et des revêtements architecturés ...	80
3.2. Caractérisations des revêtements architecturés	81
3.2.1. Caractérisations structurale et microstructurale.....	82
3.2.2. Tests d'immersion.....	85
4. Densification laser du revêtement architecturé.....	86
4.1. Paramètres d'essai.....	86
4.2. Caractérisations des revêtements architecturés densifiés	90
5. Couplage du test Taber à la spectroscopie d'impédance électrochimique .	92
5.1. Observations microstructurales	92
5.1.1. Revêtements architecturés 30ZrO_2 et 40ZrO_2	92
5.1.2. Influence de la teneur en nanoparticules de zircone sur l'endommagement des revêtements.....	93
5.2. Caractérisations mécaniques	99
5.3. Etude par SIE de l'influence de l'usure mécanique.....	102
6. Conclusion.....	105

<i>Chapitre IV - Vers des revêtements architecturés optimisés</i>	107
1. Optimisation de la couche primaire	109
1.1. Effet de la concentration en nitrate de cérium.....	110
1.2. Effet du rapport $R_{Si/Al}$	111
1.3. Effet du traitement thermique.....	116
1.4. Effet du taux d'hydrolyse	120
1.5. Caractérisation de la couche primaire.....	122
1.5.1. Caractérisations microstructurales	122
1.5.2. Caractérisations par RMN à l'état solide des xérogels	122
1.5.3. Caractérisations mécaniques	134
2. Optimisation de la couche épaisse chargée	137
2.1. Elaboration de la couche épaisse chargée en zircone yttrée	137
2.1.1. Caractérisation des nanoparticules de zircone (TZ-8Y)	138
2.1.2. Couches chargées avec épaississant.....	138
2.1.3. Couches chargées sans épaississant	142
2.2. Optimisation du traitement thermique	145
3. Conclusion	148
<i>Conclusions générales et perspectives</i>	153
<i>Références bibliographiques</i>	159

Introduction générale

Introduction générale

Les aciers inoxydables, très utilisés dans de nombreux secteurs industriels, et notamment l'industrie mécanique, ont vu leur prix d'achat augmenter au cours de cette dernière décennie. Cette augmentation reste un problème économique majeur pour les industriels.

Dans ce contexte économique et réglementaire, une évolution vers des matériaux de moindre coût d'achat, tout en conservant les propriétés recherchées, permettrait aux industriels de rester compétitifs. Une alternative consiste à modifier la surface d'un substrat bas coût, et donc peu performant, pour lui apporter des propriétés physico-chimiques supplémentaires. L'acier ciblé est un acier non allié de nuance DC04 présentant un bon compromis en termes de propriétés mécaniques et d'usinabilité, notamment pour l'emboutissage ou le pliage à froid mais qui reste peu performant contre la corrosion.

Les traitements de surface faisant intervenir des chromates sont très performants contre la corrosion, cependant la directive européenne REACH interdit leur utilisation car le chrome (VI) est classé Cancérigène Mutagène et Reprotoxique. Pour cette raison, plusieurs voies ont été explorées, notamment la voie sol-gel qui permet d'obtenir des revêtements protecteurs, exempts de composés à base de chrome.

Les fabricants de pompes ont fait appel au CETIM (CEntre Technique des Industries Mécaniques) pour trouver une solution de remplacement des aciers inoxydables par des aciers non alliés revêtus. La demande se justifie car de nombreux secteurs sociaux-économiques utilisent des pompes (médical, alimentaire, chimique, traitement des eaux...). Les types de pompes concernées sont des pompes volumétriques et centrifuges pour le transport de fluides chargés ou non, ce dernier type étant le plus utilisé dans le domaine industriel pour sa gamme d'utilisation large. La finalité de cette thèse est d'utiliser un procédé innovant pour revêtir la surface d'un acier non allié peu performant et le protéger ainsi contre la corrosion et l'usure. La recherche menée fait intervenir plusieurs partenaires industriels, un centre technique et un laboratoire de recherche :

- le groupe KSB qui compte parmi les plus grands constructeurs de pompes, robinetterie et systèmes électroniques associés. L'entreprise est leader sur les marchés français et européen des pompes centrifuges et parmi les leaders au niveau mondial. Les secteurs d'activité regroupent le bâtiment, l'industrie, l'eau, l'énergie et l'exploitation minière. Par ailleurs, ce groupe international propose des prestations de service étendues (réparation, maintenance).

- L'entreprise Mouvex, membre de PSG (Pump Solutions Group), est aujourd'hui fabricant leader de pompes volumétriques et de compresseurs pour le transfert de produits liquides ou de pulvérulents à l'échelon mondial. Mouvex sert les marchés suivants : carburants, huiles, énergie, alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, armée, transport et chimie fine.
- PCM est leader dans la fabrication de PCP (Progressing Cavity Pump ou encore pompe moineau) et répond aux besoins de l'industrie pétrolière tels que la prospection, le pétrole lourd, le pétrole léger, la récupération thermique assistée des hydrocarbures, etc.... PCM est aussi leader dans la fabrication de pompes et de systèmes de pompage pour le transfert, le dosage, le mélange et le remplissage de produits alimentaires.
- L'institut Carnot CETIM : le CETIM est un des plus importants Centres Techniques Industriels français. Il apporte aux entreprises des moyens et des compétences pour accroître leur compétitivité, et fait le lien entre la recherche scientifique et l'industrie. Parmi les différents pôles d'activités du CETIM figure le Pôle Matériaux Métalliques et Surfaces (MMS) qui est le pôle impliqué dans ce travail. Les activités de ce pôle sont orientées vers des technologies qui ont pour but de réduire l'impact environnemental des produits mécaniques et des procédés de production.
- L'institut Carnot CIRIMAT a été créé avec la volonté de regrouper des compétences dans le domaine de la chimie, de la science des matériaux, de l'ingénierie des matériaux et des procédés. Les recherches s'appliquent à des secteurs très divers : aéronautique et espace, métallurgie, chimie et céramique, biomédical, conversion et stockage de l'énergie, électronique, bâtiment,... En particulier, les recherches ont été menées au sein de l'équipe « Revêtements et Traitements de Surface » dont les objectifs scientifiques sont de concevoir et de maîtriser un ensemble de procédés de dépôts par voie humide (électrodéposition, anodisation électrochimique, conversion chimique, voie sol-gel,...) pour obtenir des surfaces modifiées.

Ces travaux de thèse visent à répondre à plusieurs problématiques définies selon un cahier des charges proposé par les différents partenaires du projet qui consiste au remplacement d'aciers inoxydables par des substrats bas coût (acier, fonte).

Plus précisément, il s'agira de développer des revêtements élaborés par voie sol-gel visant à améliorer les propriétés de résistance à la corrosion, à l'érosion et à l'abrasion d'aciers non alliés pour pièces de pompes pour les amener à présenter des performances similaires aux nuances

actuellement utilisées (aciers inoxydables austénitiques de référence AISI 316L). Selon le cahier des charges, les propriétés anticorrosion des dépôts concerneront les fluides transportés par ces pompes tels que l'eau de ville entre 0 et 60 °C (eau potable), l'eau industrielle de pH compris entre 5 et 9, l'eau de mer à 35 g.L⁻¹ en NaCl entre 0 et 60 °C et les fluides de nettoyage (soude à 5 %, acide chlorhydrique à 5 %).

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse sont structurés suivant quatre chapitres.

Le premier chapitre présente un bilan bibliographique sur les systèmes de protection anticorrosion et anti-usure des aciers non ou faiblement alliés. Les moyens de protection actuels et également innovants, notamment les revêtements élaborés par voie sol-gel y sont recensés. Il ressort de cette étude que peu de travaux combinant ces deux propriétés sur des revêtements de faible épaisseur ont été réalisés sur ces aciers. Des architectures novatrices présentant des couches de différentes natures et de propriétés différentes pour l'obtention de revêtements architecturés multifonctionnels sont à l'étude.

Le second chapitre expose les différents protocoles de synthèse des sols et de mise en œuvre des revêtements ainsi que les caractérisations et méthodes physiques et physico-chimiques utilisées pour l'évaluation et la compréhension de leurs performances.

Le troisième chapitre est consacré à démontrer la faisabilité d'un revêtement architecturé sur le substrat d'acier DC04. La réactivité du substrat extrêmement sensible à l'environnement est dans un premier temps évaluée après préparation de surface. Ensuite, est décrite l'élaboration par voie sol-gel et la caractérisation d'un revêtement architecturé constitué d'une bicouche primaire et d'une couche chargée. Cette étude aboutit à la détermination des paramètres de traitement laser pour la densification de l'extrême surface du revêtement. Enfin, une dernière partie est consacrée à la mise au point d'une méthode de caractérisation, adaptée à des revêtements architecturés de faible épaisseur, afin d'évaluer l'influence de l'usure sur les propriétés anticorrosion.

Dans le dernier chapitre, l'optimisation des différentes couches constitutives du revêtement architecturé est présentée. Tout d'abord, concernant la bicouche primaire, l'effet de la concentration en inhibiteur de corrosion, de la concentration en précurseurs et du taux d'hydrolyse a été étudié en estimant les performances anticorrosion des revêtements. Une étude approfondie de la structure chimique de l'hybride a été menée par résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette investigation a pour but de comprendre l'influence des différents paramètres d'élaboration mais également de mise en œuvre (traitement thermique) sur la formation du réseau organique-inorganique et sur les propriétés finales du revêtement. Ensuite, concernant la couche épaisse chargée, une étude approfondie sur la méthode et le moment d'incorporation de la poudre de

nanoparticules a été menée. Une étude sur le traitement thermique lors de l'élaboration du revêtement architecturé nanocomposite a également été réalisée.

Une conclusion générale permettra de dresser une synthèse des résultats et les avancées de ce travail avant de développer quelques perspectives.

Chapitre I - Etude bibliographique

1. Contexte

1.1. Matériaux pour pompes

Les aciers inoxydables ou non ainsi que les fontes sont des alliages du fer qui constituent les pièces des pompes volumétriques et centrifuges telles que les corps de pompe, volutes, aubes, rotors et roues.

1.1.1. Les alliages fer-carbone

Le fer est le composant principal des alliages ferreux. Selon leur teneur en carbone, ces alliages portent le nom de ferrite, d'acier ou de fonte. Lorsqu'ils contiennent jusqu'à 0,008 % de C massique à température ambiante, il s'agit de la ferrite α , entre 0,008 % et 2,14 % de C massique, ce sont des aciers, si leur teneur en carbone varie entre 2,14 % et 6,70 %, ce sont des fontes.

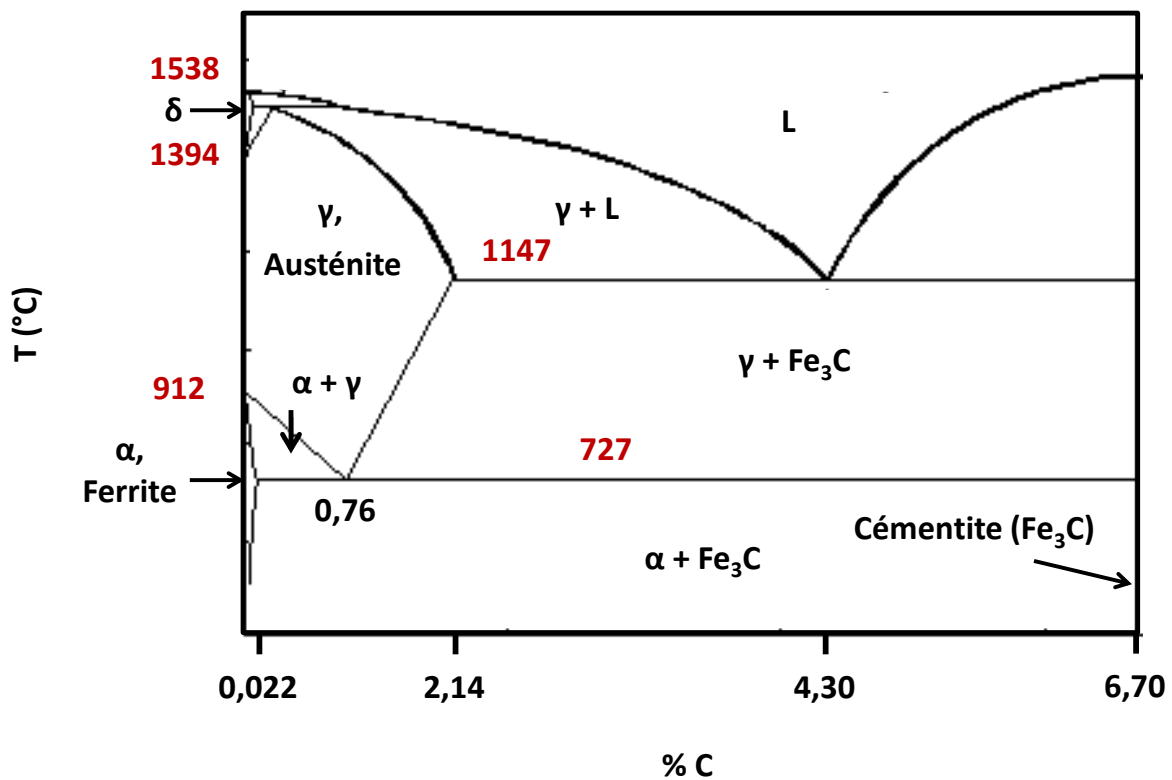


Figure 1 : Diagramme métastable fer-cémentite

La Figure 1 représente le diagramme métastable fer-cémentite. Suivant la température le fer existe sous deux variétés allotropiques différentes, c'est-à-dire deux réseaux cristallins, cubique centré (CC) et cubique à faces centrées (CFC) :

- À des basses températures et jusqu'à 912 °C, ses atomes sont disposés suivant un réseau CC, on l'appelle alors fer α ou ferrite. Le fer α ne dissout pratiquement pas le carbone : de 0,008 % massique à T ambiante, à 0,022 % à 727 °C.
- À des températures supérieures à 912 °C et jusqu'à 1394 °C, le réseau cristallin est du type CFC, on l'appelle fer γ ou austénite. Le fer γ dissout facilement le carbone : de 0,76 %C à 727 °C, à 2,14 %C à 1147 °C.
- Au-dessus de 1394 °C et jusqu'au point de fusion à 1538 °C, le fer retrouve la structure cubique centrée du fer α : on l'appelle alors fer δ . Il dissout un peu mieux le carbone que le fer α (0,07 %C au maximum à 1493 °C).

Ces transformations qui sont réversibles peuvent se résumer par le Tableau 1.

Différentes phases du fer et structures correspondantes		
Fer α (ferrite) T < 912 °C	Fer γ (austénite) 912 °C < T < 1394 °C	Fer δ 1394 °C < T < 1538 °C
Structure cubique centrée	Structure cubique à faces centrées	Structure cubique centrée

Tableau 1 : Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes [1]

Le carbone est un élément interstitiel dans le fer, autrement dit, il peut entrer en solution solide dans le fer et former une solution solide avec la ferrite, l'austénite et le fer δ . Une telle insertion n'est possible que parce que le rayon atomique du carbone est petit (71 pm), comparativement à celui du fer (124 pm). On constate une très grande différence de solubilité du carbone dans les deux formes allotropiques du fer qui nous intéresse ici, à savoir le fer α et le fer γ car le fer δ n'est stable qu'à une température relativement élevée (1394 °C). On note que le carbone est soluble (solubilité maximale de 2,14 % atteinte à 1147 °C) dans le fer γ alors qu'il est très peu soluble (solubilité maximale de 0,022 % à 727 °C) dans le fer α . La différence de solubilité s'explique en considérant les possibilités d'insertion d'atomes de carbone entre les atomes de fer dans les deux réseaux [2]. En effet, les sites octaédriques susceptibles d'être occupés par le carbone dans les deux types de réseaux n'ont pas les mêmes dimensions. Dans le fer α , la forme et la taille des sites interstitiels de la maille cubique centrée sont telles que les atomes de carbone s'y logent difficilement. La taille supérieure des sites interstitiels de la maille cubique à faces centrées du fer γ réduit les contraintes exercées par la présence d'un atome de carbone sur les atomes de fer environnants.

La cémentite (Fe_3C) est un composé défini. Sa composition est égale à 6,70 % en masse de carbone, en état métastable. Il s'agit d'un composé interstitiel à maille orthorhombique. A température ambiante, la microstructure de la plupart des aciers est celle des phases α et Fe_3C . Néanmoins, il convient de distinguer les divers types d'acier en fonction de la teneur massique en carbone. Il est à noter sur le diagramme métastable fer-cémentite, un point caractéristique à 0,76 % en masse de C correspond à une réaction eutectoïde qui a lieu à 727 °C. La réaction correspondante est : $\text{fer } \gamma \rightarrow \text{fer } \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. Les aciers dont la teneur est inférieure à 0,76 % en masse de C sont appelés aciers hypo-eutectoïdes alors que ceux dont la teneur en carbone est supérieure à 0,76 % en masse (et inférieures à 2,14 %) sont appelés aciers hyper-eutectoïdes. Après un refroidissement lent, l'alliage, à une température inférieure à 727 °C, est donc constitué de deux phases ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$). Ces deux phases vont se combiner pour former de la perlite à 0,76 %C en masse. Pour les aciers hypo-eutectoïdes, les constituants seront donc la ferrite (phase matricielle) et la perlite (agrégats lamellaires) et alors que pour les aciers hyper-eutectoïdes, les constituants seront donc la perlite et la cémentite (microstructure aciculaire). Les schémas des différentes microstructures sont donnés en Figure 2.

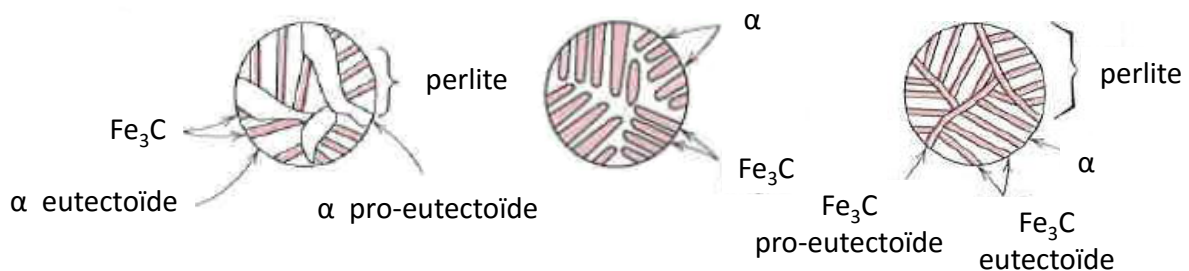


Figure 2 : Schémas des microstructures d'un alliage fer-cémentite de composition ; hypo-eutectoïde (moins de 0,76 %C) (a), eutectoïde (0,76 %C) (b), hyper-eutectoïde (de 0,76% à 2,14 %C) (c) [1]

En termes de propriétés mécaniques, celles de la perlite sont dites intermédiaires par rapport à celles de la ferrite et de la cémentite. Les caractéristiques mécaniques sont données dans le Tableau 2. La ferrite (phase α) contient une quantité infime de carbone. Elle est caractérisée par une faible dureté et une faible résistance à la traction. Elle est très ductile, malléable et très résistante au choc. La cémentite (phase Fe_3C) est un carbure de fer très dur et procure à l'acier une grande résistance à l'usure, mais qui le rend fragile. Cet état est souvent considéré comme favorable aux opérations d'usinage. Le Tableau 2 donne les valeurs de la résistance à la traction, la dureté et l'allongement à la rupture de la ferrite, la cémentite et la perlite.

Phase	Résistance à la traction R_m (MPa)	Dureté H (HB)	Allongement à la rupture A % min
Ferrite (phase α)	300	80	35
Cémentite (phase Fe_3C)	700	-	-
Perlite (phases $\alpha+Fe_3C$) (perlite lamellaire)	850	200 à 250	≤ 10

Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des trois phases d'un acier [3]

D'un point de vue pratique, on distingue habituellement deux types d'aciers : les aciers fortement alliés et les aciers faiblement voire non alliés. Les aciers fortement alliés, dont les aciers inoxydables font partie, ont des teneurs en éléments d'alliage telles qu'au moins un des éléments dépasse 5 % en masse. Les aciers faiblement ou non alliés sont des aciers ordinaires improprement appelés aciers au carbone ordinaires. Outre le carbone, les aciers non alliés n'ont pas d'éléments d'addition, ils ne contiennent que des impuretés dont la présence découle de leur mode d'élaboration. Les aciers faiblement alliés contiennent eux des éléments d'addition mais à des teneurs très faibles (bien inférieure à 5 % massique).

1.1.2. Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables font partie de la catégorie des aciers fortement alliés qui se composent de divers éléments d'alliage (chrome, nickel, molybdène, cuivre, titane, niobium...) mais l'élément d'addition principal est le chrome dont la teneur est supérieure ou égale à 11 %. De plus ce type d'acier riche en chrome contient en général peu ou très peu de carbone (afin d'éviter la précipitation de carbures de chrome qui engendrerait une diminution de la teneur en chrome métallique et favoriserait la corrosion).

Les aciers inoxydables ont la propriété d'avoir une excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau inoxydable une longévité remarquable dans la plupart des milieux et fait qu'ils sont utilisés dans beaucoup de domaines d'application. Ils sont aussi connus pour leur moindre impact sur l'environnement car durables mais aussi recyclables sans perte de qualité. Notons néanmoins que d'un point de vue environnemental, les composés à base de chrome sont fortement touchés par la réglementation REACH et qu'à l'heure actuelle, des substituts au chrome sont largement envisagés pour le remplacer dans ce secteur applicatif (Mo, V, ...par exemple). S'ajoutent leurs caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) qui couvrent une très grande plage de températures, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant les 1000 °C [4].

Le Tableau 3 énumère les propriétés apportées par les constituants de l'acier fortement allié :

Carbone	Améliore la résistance à la traction ainsi que la dureté Peut favoriser la corrosion intergranulaire (formation de carbures de chrome)
Chrome	Améliore la résistance à la corrosion, à l'oxydation ainsi qu'à l'abrasion des surfaces
Nickel	Améliore la résistance à la corrosion (en particulier sous tension)
Molybdène	Améliore la résistance à la corrosion dans presque tous les milieux (à l'exception des solutions nitriques bouillantes)
Manganèse	Prévient la fragilité à chaud et augmente la dureté
Silicium	Améliore la résistance à l'oxydation à chaud et à la corrosion (ex : milieux concentrés d'acide nitrique) Diminue la résistance à la fissuration
Niobium	Peut provoquer la formation de carbures de niobium qui s'opposent à la corrosion intergranulaire

Tableau 3 : Effets de l'addition d'éléments sur les propriétés de l'acier fortement allié [4–6]

Le choix des éléments d'alliage détermine l'état structural qui va définir, dans une certaine mesure, les propriétés mécaniques et physiques et la résistance à la corrosion.

Il existe trois grandes classes d'aciers inoxydables performants employés par les industriels et classés selon la phase prédominante de leur microstructure, à savoir :

- les aciers austénitiques (base Fe-Cr-Ni-(Mo)), dont la nuance 316L est employée pour la conception de pompes,
- les aciers ferritiques (base Fe-Cr-(Ti/Nb)), l'ajout d'éléments d'addition tels que Ti et Nb forme des précipités de carbures de titane ou de niobium, très stables qui évitent la formation de précipités de carbure de chrome,
- les aciers martensitiques (base Fe-Cr et trempe).

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni sont les plus couramment utilisés. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles, illustrées par les caractéristiques mécaniques du Tableau 4. A ces propriétés intrinsèques, s'ajoute une excellente soudabilité opératoire et métallurgique, ce qui facilite la mise en œuvre des pièces [4]. L'aptitude à l'emboutissage profond permet d'obtenir des pièces de forme particulièrement complexe, notamment celles des systèmes de pompes.

Nuance	Limite d'élasticité R_e (MPa)	Résistance à la traction R_m (MPa)	Allongement à la rupture A_{50} % min
Acier austénitique nuance 316L	170	485	40

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques d'un acier austénitique [1]

A_{50} (allongements, $L_0 = 50$ mm)

1.1.3. Les aciers au carbone ordinaires

Les aciers ordinaires sont des aciers non ou faiblement alliés qui se caractérisent par la présence d'éléments d'alliage à l'état de traces (aucun élément d'impureté ou d'addition ne dépassant 5 % en masse).

Nous nous intéressons aux aciers non alliés ou encore appelés, aciers extra-doux, dont la teneur en carbone est inférieure à 0,1 %. Ce terme, couramment employé, fait référence à une norme ancienne où les aciers sont désignés selon leur ductilité, à noter que cette désignation est non normalisée [7].

Les aciers à très faible taux en carbone (extra-doux) pour emboutissage sont produits sous forme de tôles minces par laminage à froid et recuit. Après recuit, leur microstructure est constituée de grains équiaxes de ferrite avec une quantité très faible de particules de cémentite ou de perlite [8]. Dans ce cas, les agrégats lamellaires n'ont pu se former et la microstructure reste à l'état globulaire ce qui conduit à l'adoucissement de l'acier, phénomène recherché dans divers types de mises en forme industrielles (formage à froid, usinage, ...).

La désignation des aciers a évolué au cours des années. Ils ont d'abord été désignés selon leur ductilité : extra-doux, doux, semi-doux, demi-dur, dur et extra-dur puis par leur résistance à la rupture, et leur limite élastique. La désignation n'est pas la même dans tous les pays. Depuis novembre 1992, une norme européenne définit deux systèmes de désignation des aciers : une désignation symbolique qui se substitue à l'ancienne désignation et une désignation numérique. La désignation symbolique, la plus répandue, classe les aciers en fonction de leur emploi, leurs caractéristiques physiques ou mécaniques ou de leur composition chimique. La norme européenne NF EN 10130 définit et nomme les aciers bas carbone, plats et laminés à froid pour formage (emboutissage et pliage) à froid. Par exemple l'acier doux utilisé dans ces travaux de thèse a pour désignations symbolique et numérique respectivement DC04 (DC indique que l'acier est laminé à froid) et 1.0338 (le premier chiffre désigne le groupe matériau, ici 1 pour acier ; les deux suivants désignent le groupe d'acier, ici 03 ; les deux derniers, l'ordre au sein du groupe, ici 38 dans le groupe 03). Le Tableau 5 donne les caractéristiques mécaniques requises pour l'acier au carbone ordinaire de nuance DC04.

Nuance	limite d'élasticité R_e (MPa)	résistance à la traction R_m (MPa)	allongement à la rupture A_{80} % min
DC04	140 à 210	270 à 350	38

Tableau 5 : Caractéristiques mécaniques pour l'acier au carbone ordinaire DC04 (extrait EN 10130) [9]

A_{80} (allongement, $L_0 = 80$ mm)

La désignation de tous aciers par la Society of Automotive Engineers (SAE) et l'American Iron and Steel Institute (AISI) est un nombre à quatre chiffres. Dans le cas de la série 10XX, le premier chiffre « 1 » indique qu'il s'agit d'un acier au carbone, le second « 0 » que l'acier est non allié et les deux derniers « XX », la concentration en carbone multipliée par 100. Ainsi l'acier américain qui se rapproche le plus de l'acier DC04 est désigné 1005 par les SAE et AISI.

1.1.4. Les fontes

Les fontes sont des alliages de fer et de carbone dont la teneur en carbone est comprise entre 2,14 % et 6,70 % en masse ; 2,14 % étant la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte. Le diagramme métastable fer-cémentite (Figure 1) montre que dans cette gamme de composition, les alliages se liquéfient complètement à une température inférieure à celle de l'acier. Cette température correspond à celle du palier eutectique à 1147 °C. La réaction eutectique invariante correspondante est : Liquide \rightarrow fer γ + Fe_3C . Une conséquence directe est qu'ils se moulent plus facilement. Comme pour les aciers, il existe plusieurs classifications des fontes. On retrouve les fontes les plus communes dont la teneur massique en carbone est comprise entre 2,14 % et 4,3 % qui sont les fontes hypo-eutectiques et les fontes dont la teneur est supérieure à 4,3 % qui sont les fontes hyper-eutectiques. Une classification, largement utilisée industriellement, définit deux catégories [10] :

- les fontes à cémentite ou fontes blanches : elles présentent un aspect blanc à la cassure. La cémentite étant une phase dure et très fragile, les fontes blanches sont difficilement usinables, ce sont des matériaux sans possibilité de déformation à froid. Leur intérêt réside dans leur grande résistance à l'usure et à l'abrasion (rouleaux des laminoirs, mâchoires de concasseurs,...).
- Les fontes à graphite ou fontes grises, présentent un aspect gris à la cassure en raison de la présence de carbone principalement sous forme de graphite. Elles sont très peu malléables et ductiles, mais peuvent cependant être usinées. Les propriétés mécaniques et physiques de ces fontes dépendent de leur structure métallique qui insère du graphite. Le graphite est un constituant de la fonte grise qui conditionne en grande partie ses propriétés mécaniques par la taille, la répartition et l'abondance. Plus il est sporadique, fin, divisé et uniformément réparti, moins il diminue les propriétés mécaniques de la fonte. Enfin, le graphite améliore les caractéristiques de frottement de la fonte (effet autolubrifiant dû au graphite) et favorise son usinabilité. Les fontes grises résistent très bien à l'usure, sont adaptées pour le moulage de pièces complexes et comptent parmi les matériaux métalliques les moins coûteux. Au

niveau de la composition chimique, le silicium est l'élément graphitisant de base, il est injecté au moment de la coulée pour obtenir une fonte grise. Les teneurs en carbone et en silicium des fontes grises varient respectivement de 2,5 % à 4 % et de 1 % à 3 %.

- Les fontes ductiles ou fontes à graphite sphéroïdal sont des fontes grises dans lesquelles le graphite est obtenu lors de l'élaboration sous forme sphéroïdale. En présence de certains éléments comme le cérium (élément nodularisant – favorise la transformation du graphite lamellaire en graphite sphéroïdal) et surtout le magnésium, le graphite cristallise sous forme sphérique [6,11]. La matrice entourant ces particules est faite de perlite ou de ferrite, selon le traitement thermique mis en œuvre. Les matériaux obtenus sont définis par la norme NF EN 1563 dont voici un extrait (Tableau 6) :

Matériau	résistance à la traction R_m (MPa)	allongement à la rupture A %	Nature de la matrice
FGS - 500 - 7	500	7	Ferrito-perlitique

Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques d'une fonte à graphite sphéroïdal (GS) (extrait EN 1563) [10]

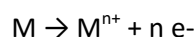
La structure des fontes grises se compose de graphite et d'une matrice qui présente les caractères structuraux d'un acier. Les caractéristiques mécaniques de la fonte ductile se rapprochent donc de celles de l'acier. Parmi les utilisations fréquentes de ce matériau, la fabrication de robinets, de corps de pompes, d'engrenages peut être citée.

1.2. La corrosion

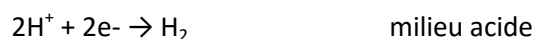
La corrosion est définie comme étant l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle de celui-ci. Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de rouille rouge. La rouille est due à une réaction d'oxydation lente qui aboutit à la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer en présence de dioxygène et d'eau. La corrosion est donc une perte de matériau due à la réaction électrochimique entre le matériau et l'environnement.

Une pile se crée alors :

- du côté de l'anode, le métal sera attaqué : réaction d'oxydation du métal



- du côté de la cathode : réaction de réduction de l'agent oxydant



Les facteurs extérieurs renforçant la corrosion du métal peuvent être liés à l'atmosphère mais également au matériau et l'on peut citer :

- l'air oxydant (O_2), la vapeur d'eau atmosphérique (H_2O), la pluie (H_2O , H^+), la température ou la concentration du milieu à son contact
- les hétérogénéités de surface telles que des défauts ou rayures, de composition (impuretés, alliage, contact avec un autre métal, soudure)

Le phénomène de passivation constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le chrome et le dioxygène de l'air réagissent pour former une couche mince d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (épaisseur estimée de l'ordre de 10 à 20 nm) qui protège l'acier inoxydable, appelée couche passive de chromine. Elle rend la vitesse de corrosion de l'acier négligeable et est fortement solidaire du substrat métallique, empêchant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. En cas de blessure de surface (rayure par exemple), la couche se reforme pour protéger l'acier et ainsi maintenir les propriétés de résistance à la corrosion : ce procédé s'appelle l'auto-réparation, comme le montre le schéma de la Figure 3.

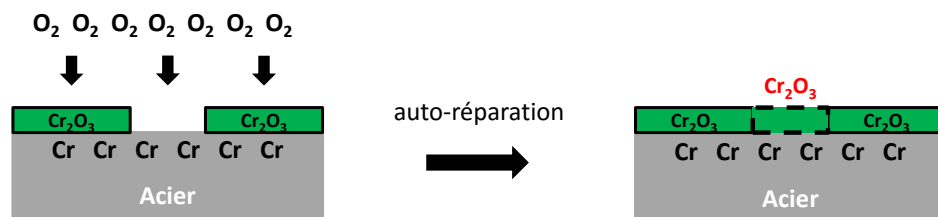


Figure 3: Schéma de la formation de la couche d'auto-réparation suite à un endommagement de la surface de l'acier inoxydable

La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau et on parle alors de corrosion uniforme, soit localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule dans une zone spécifique. En pratique, ce dernier type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) ou de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température). Un exemple de corrosion localisée est la corrosion par piqûres. Elle est généralement associée à une rupture locale du film passif, la quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées.

Les aciers au carbone ordinaires sont largement utilisés comme matériaux de construction dans un grand nombre d'applications d'ingénierie en raison de leur bonne usinabilité et de leur résistance mécanique. Cependant, ils sont sensibles à la corrosion et à l'usure en service, ce qui limite leur utilisation. Les aciers au carbone ordinaires contiennent une faible teneur en Cr, c'est-à-dire

inférieure à la valeur minimum requise à la formation de la couche de passivation à la surface de l'acier (11 %). Dès que la couche de protection de l'acier au carbone se dégrade, l'acier réagit avec l'oxygène pour former de la rouille. La rouille constituée d'oxydes et d'hydroxydes non adhérents n'est pas protectrice, c'est pourquoi ces aciers très réactifs doivent être protégés efficacement de l'environnement ambiant (air, eau). Dans ces travaux de thèse, les aciers au carbone ordinaires revêtus ont été retenus comme matériau de remplacement des aciers inoxydables pour pièces de pompes volumétriques et centrifuges. Les parties sollicitées sont les corps de pompes (enceintes statiques) et les roues de pompes (pièces internes mobiles). En service, ces pièces subissent différentes sollicitations et contraintes qui se traduisent par des phénomènes, d'abrasion ou d'érosion qui accélèrent la corrosion.

La corrosion des fontes quant à elle, diffère de celle des aciers du fait qu'elles ont des teneurs en silicium et en carbone plus élevées. L'absence d'un réseau continu de graphite sphéroïdal limite l'évolution de la corrosion. De plus, dans des conditions oxydantes, en raison de la teneur élevée en silicium, elles demeurent plus résistantes que les aciers. Des différences potentielles de composition chimique et de structure en bordure et à cœur des éprouvettes en fonte dues à des variations de vitesse de refroidissement, font de ce substrat un matériau complexe en termes de comportement en service.

2. Protections anticorrosion et anti-usure actuelles des aciers non ou faiblement alliés

Dans un souci de durabilité et d'économie, il est primordial, pour les fabricants de pompes, de pouvoir augmenter la durée de vie de leurs produits soumis à des conditions de service relativement agressives (transport de fluides corrosifs et/ou chargés à températures et pressions élevées...). Il s'agit donc de lutter contre les phénomènes de corrosion, abrasion et érosion-cavitation, qui sont les principaux phénomènes conduisant à la dégradation accélérée des matériels en service.

Les procédés de protection cités ci-après sont appliqués industriellement aux différents éléments constitutifs des pompes. Afin d'être le plus exhaustif possible, cette étude bibliographique concerne tous types de pompes : volumétriques et centrifuges, tous types de composants : corps de pompe, volutes, aubes, rotors, roue,... ainsi que tous secteurs d'utilisation : alimentaire, pétrochimie, usine de dessalement, forage... Les procédés d'application mis en œuvre, les propriétés recherchées et leurs limitations associées sont détaillés dans cette partie.

2.1. Protection cathodique par anode sacrificielle

La protection cathodique par anode sacrificielle [12] consiste à créer une pile en associant au métal à protéger (cathode) un métal moins noble (anode), lui aussi placé dans le milieu corrosif. Ce sont ces matériaux d'ajout qui se corrodent en premier et qui apportent donc une protection contre la corrosion. Cette protection n'est valable que pour des pièces de pompes immergées. Le zinc est très utilisé pour protéger l'acier de la corrosion, on parle alors de galvanisation. Quel que soit le procédé d'application mis en œuvre, son pouvoir protecteur contre la corrosion s'exerce avec la même efficacité, il est fonction de l'épaisseur de zinc déposée.

Différents procédés d'application du zinc sont couramment employés et l'on peut citer les dépôts électrolytiques de zinc pur et allié, la shérardisation, la galvanisation à chaud, la projection thermique, les peintures riches en zinc, etc... Dans cette partie seront décrits les procédés les plus courants.

Les dépôts électrolytiques sont obtenus à l'aide de bains contenant le zinc sous forme ionique qui est soumis à une réaction électrochimique de réduction en zinc métallique [13]. L'épaisseur du revêtement de zinc est généralement comprise entre 5 et 25 μm .

Les propriétés de résistance à la corrosion sont peu impactées par les modifications de surface ou structurales du fait de la faible épaisseur de matériau traitée. Dans le cas de la shérardisation [14], il s'agit de faire diffuser du zinc en extrême surface de l'acier traité. Les pièces à protéger sont secouées dans un mélange de poudre de zinc et de silice, dans un caisson fermé en rotation, à une température comprise entre 380 °C et 400 °C. L'épaisseur du revêtement varie généralement de 15 à 45 μm .

Des couches de zinc plus épaisses, d'environ 50 à 70 μm , peuvent être obtenues par galvanisation à chaud [15]. Les produits sont immergés dans un bain de zinc en fusion (450 °C) qui a pour effet de déclencher une réaction métallurgique entre le fer à l'état solide et le zinc à l'état liquide en fusion. Les pièces en acier sont recouvertes d'une masse de zinc dont l'épaisseur engendrée est uniforme indépendamment de la forme des pièces.

La technique de projection thermique permet d'élaborer des couches épaisses (de 25 à 250 μm). Dans ce procédé, le zinc est fondu au moyen d'une flamme ou d'un arc électrique en utilisant du gaz sous pression, puis il est projeté sous forme de fines particules sur la pièce à protéger par l'intermédiaire d'un pistolet. La structure de la couche de zinc (légèrement poreuse) est très favorable à l'accrochage des peintures.

Afin d'améliorer la tenue à la corrosion et à l'usure des aciers traités par ces différents procédés au zinc, un traitement de finition est réalisé. Il peut s'agir d'un traitement de conversion chimique ou bien de l'application d'une peinture ou de produits de colmatage organique ou inorganique.

2.2. Protection par des métaux autres que le zinc

Dans la protection à la corrosion des aciers, on trouve également les revêtements de métaux autres que le zinc. Les métaux susceptibles d'être déposés sont nombreux : nickel, cuivre, cadmium, chrome, métaux nobles... Les dépôts d'alliages métalliques (Zn-Ni par exemple) permettent d'obtenir des matériaux alliant par exemple l'anticorrosion à d'autres propriétés fonctionnelles (aspect, propriétés tribologiques,...). Dans le cas de revêtements composites, les particules codéposées dans la matrice métallique peuvent être minérales (oxydes, nitrures, carbures, sulfures...) ou organiques (polytétrafluoroéthylène, capsules de polymères).

Le dépôt peut être réalisé à partir d'une solution électrolytique [16] contenant des ions du métal à déposer. Les inconvénients des procédés électrolytiques sont liés aux limites dimensionnelles des pièces à protéger, et aux problèmes liés à l'environnement (toxicité des bains, rejets polluants). De plus, suivant la forme des pièces, corps creux par exemple, l'uniformité du dépôt et son épaisseur varient, les hétérogénéités d'épaisseur résultant de la répartition irrégulière des lignes de courant dans le bain.

Des dépôts chimiques sont réalisés par réduction d'ions métalliques sans apport de courant extérieur. Ils permettent d'obtenir des revêtements homogènes en épaisseur, même sur des pièces de forme complexe. Les dépôts riches en phosphore sont le plus souvent utilisés pour leurs propriétés de tenue en corrosion, leurs bonnes résistances à l'usure et à l'abrasion [17]. Néanmoins, cette technique est limitée aux seuls dépôts de cuivre et de nickel, les plus employés étant à base de nickel, Ni-P, et Ni-B [18]. Comme pour les dépôts électrolytiques, la taille des pièces à traiter est limitée par la taille des bains.

Les procédés de dépôt sous vide conduisent à l'application de revêtements de type céramique : carbure métallique (WC) [19,20], nitrure métallique (ZrN, TiN) [21,22], carbonitride métallique (TiCN) [19] et DLC : diamond-like carbon [19,23]. Ces dépôts se font essentiellement selon les procédés CVD et PVD. Ces revêtements conduisent généralement à une amélioration des propriétés anti-corrosion et abrasion / érosion des substrats traités. Cependant, deux inconvénients majeurs tendent à limiter l'utilisation de ce type de procédé de dépôts : l'épaisseur des dépôts est relativement faible (quelques centaines de nm à quelques μm) et le coût de ces installations reste élevé.

La protection par projection thermique est la méthode la plus utilisée pour déposer des couches protectrices sur les différents composants des pompes. Par ce procédé, des revêtements d'alliages de nickel (Inconel 625, NiCr, NiMo...) [24–26] et de cobalt (stellite 6, CoCr...) [27] peuvent être appliqués. On trouve également des dépôts céramiques qui peuvent être issus d'oxydes métalliques (alumine Al_2O_3 [28], chromine Cr_2O_3 [29], zircone ZrO_2 [30]...), de nitrures et carbures métalliques (TiN [30], WC [29],...), ou bien encore de cermets (composites céramiques-métalliques du type W-WC, WC-Co [28,31]). Les procédés de projection thermique ne sont pas limités du point de vue dimensionnel et épaisseur, mais ils conduisent parfois à des dépôts assez rugueux et surtout poreux. Cependant, cette porosité peut être diminuée par des post-traitements de colmatage. Plusieurs techniques d'application de dépôt par projection thermique peuvent être mises en œuvre. Les plus utilisées sont les procédés HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), la projection au plasma, à la flamme, à l'arc électrique et dans une moindre mesure le AC-HVAF (Activated Combustion High Velocity Air Fuel).

2.3. Protection par des revêtements organiques

L'utilisation de revêtements organiques de type peinture est une des méthodes les plus courantes pour la protection contre la corrosion de composants industriels. Les principaux polymères utilisés dans les dépôts organiques sont les élastomères ou caoutchouc (néoprène [32]), les polymères fluorés (PTFE [33]), les polyamides (nylon [34]) et le polyétheréthercétone (PEEK [35]). Ils apportent une grande résistance chimique en présence de solutions corrosives (acides, bases) et améliorent les propriétés de résistance à l'érosion par cavitation. De plus, ils ont une bonne tenue à la température (jusqu'à 160 °C). Les épaisseurs peuvent aller de 140 à 600 microns selon les exigences anticorrosion attendues. Selon la façon dont elles sont appliquées, les peintures peuvent causer des problèmes environnementaux. C'est le cas de peintures liquides solvantées contenant des composés organiques volatils. Les peintures à base d'eau sont également utilisées, mais contiennent encore un résidu de solvant. Pour pallier ces préoccupations environnementales, le procédé de revêtement par poudre ou poudrage est utilisé dans l'industrie pour revêtir et protéger les surfaces métalliques. Les poudres de résines thermodurcissables les plus couramment utilisées sont des polyesters [36], des époxy [37–39] et les polyesters époxy [40,41]. Ces revêtements sont appliqués en une couche (60 à 80 microns) ou deux couches (160 à 200 microns) en fonction des conditions d'exposition et de la durabilité requise. Un autre procédé utilisé dans les secteurs industriels est l'application d'une fine couche de protection par voie électrolytique [42] (15 à 25 microns) mais malgré une bonne résistance à la corrosion au brouillard salin, les additifs présents dans les bains tels que des co-solvants et des métaux lourds peuvent causer des problèmes environnementaux.

Les principales techniques d'application pour ces revêtements organiques sont la projection thermique [34], le poudrage électrostatique [33] et le trempage en lit fluidisé [43].

En conclusion, les aciers au carbone non alliés et la fonte se prêtent très bien à ces divers procédés de protection anticorrosion. Les procédés d'élaboration les plus étudiés et les plus développés sont les dépôts par projection thermique et les revêtements organiques. Ce sont les voies actuellement les plus intéressantes d'un point de vue coût / efficacité. Cependant, il n'existe pas de solution universelle et efficace pour lutter contre les différents phénomènes de dégradations observés dans les pompes en service. L'amélioration de ces procédés et le développement de nouvelles voies de protection restent nécessaires, comme le procédé sol-gel, particulièrement innovant et prometteur.

3. Protections anticorrosion et anti-usure innovantes des aciers au carbone ordinaires

Les matériaux présentant de faibles propriétés anticorrosion, tel que l'acier au carbone ordinaire qui constitue notre matériau d'étude, forment à leur surface une couche naturelle d'oxyde non protectrice et peu adhérente contrairement aux aciers inoxydables. On comprend donc la nécessité de modifier la surface pour apporter cette propriété supplémentaire à l'acier au carbone ordinaire.

L'état de l'art sur les systèmes protecteurs anticorrosion et anti-usure de tels aciers met en évidence un nombre important de travaux de recherche notamment depuis ces quinze dernières années. Les travaux relevés concernent la protection des aciers extra-doux et doux suivants : DC01, AISI 1005, 1008, 1010, 1012, 1018, 1045, 1050, SAE 1020. Cet effet protecteur peut être apporté soit par un traitement de surface, soit par un revêtement. Dans le premier cas, il s'agit de modifier la surface, dans le second, il s'agit de réaliser le dépôt d'un nouveau matériau. Dans ce dernier cas, une bonne adhérence du revêtement constitue un élément clé d'un système protecteur robuste.

La suite de cette partie décrit ces deux voies de protection, traitement de surface ou revêtement hybride organique-inorganique élaboré par voie sol-gel qui semblent constituer la voie la plus innovante à envisager.

3.1. Traitement de surface

Les couches de conversion chimique obtenues par phosphatation sont appliquées à de nombreux matériaux afin d'en améliorer les propriétés anticorrosion et l'adhérence d'un revêtement protecteur. Singh et ses collaborateurs [44] [45] ont mis en évidence que la microstructure obtenue par phosphatation, illustrée Figure 4, est favorable à l'accroche de revêtements. En effet l'évaluation des propriétés anticorrosion par analyses électrochimiques (potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans une solution de NaCl à 3,5 %) et anti-usure par un test d'abrasion à deux corps indiquent que, lorsque l'acier doux est pré-phosphaté, les propriétés de protection contre la corrosion et la tenue à l'usure sont renforcées. Cependant, ces performances sont limitées par la présence de nombreuses fissures des revêtements inorganiques lors du traitement thermique.

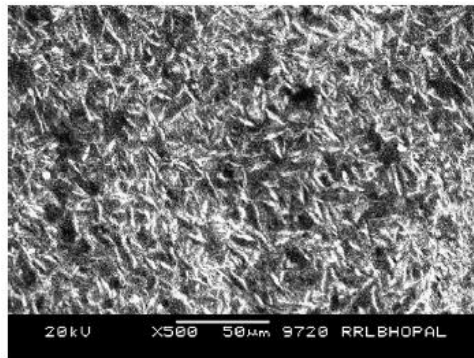


Figure 4 : Morphologie de surface de l'acier bas carbone (0,1%) traité par phosphatation [44]

Plus récemment, un système composé d'une couche de conversion à base de silicates, d'aluminates et d'oxydes de fer [46] sur acier doux (0,06 %C), nommée CcMS pour Conversion coating Mild Steel, a été décrit. Les auteurs démontrent avec l'appui des courbes de polarisation (Figure 5) obtenues pour différents systèmes dans une solution de NaCl à 3,5 %, que les performances anticorrosion du système CcMS sont améliorées comparées à celles de l'acier doux brut (Bare MS), elles restent néanmoins insuffisantes. C'est l'apport d'un dépôt inorganique, d'alumine dans ce travail, qui permet d'obtenir une protection barrière efficace. En effet, la courbe de polarisation du système CcMS/ Al_2O_3 est décalée de 3 décades vers les faibles densités de courant par rapport à l'acier pré-phosphaté (Phos.MS/ Al_2O_3) ou brut (Bare MS). Ce résultat est important puisqu'il met en évidence la nécessité de réaliser un dépôt après l'étape de conversion chimique.

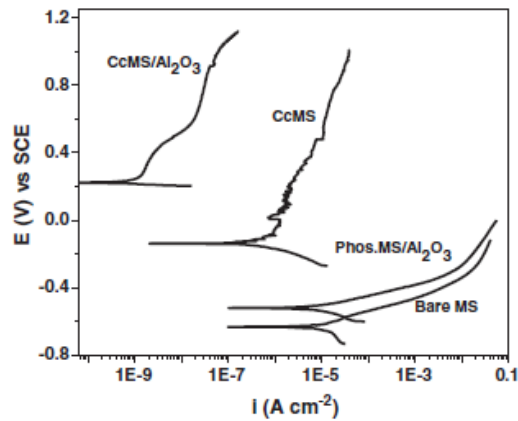


Figure 5 : Courbes de polarisation $E = f(I)$ des différents systèmes [46]

Ces mêmes auteurs ont élaboré des revêtements par voie sol-gel à base de zircone stabilisée par de l'yttrine (4%mol.) ou stabilisée par de l'alumine (10 et 20 %mol.) sur acier doux (0,06 %C) pré-traité par un traitement de conversion chimique composé d'un sol de boehmite $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ [47]. Ces revêtements céramiques offrent une résistance à la corrosion due à la formation d'un film d'oxyde imperméable qui agit comme une barrière à la diffusion de l'oxygène à la surface du métal.

D'autres auteurs ont mis en œuvre des revêtements de ZrO_2 [46, 47] ou zircone stabilisée à l'yttrium [49,50] mais aussi de TiO_2 [51]. Ces revêtements inorganiques s'avèrent présenter de nombreuses fissures, ne protégeant pas le substrat de la corrosion, mais permettent la conversion de la surface du substrat d'acier en une surface céramique avec le même coefficient de dilatation thermique que celui du substrat brut. Ces fissures et défauts sont bénéfiques à l'adhésion d'un revêtement. En effet, des revêtements organiques (polyester [48] [49], époxy [52]) ont été déposés sur ces couches inorganiques. Dominguez-Crespo et ses collaborateurs [49] ont réalisé des tests industriels de pull-off sur des revêtements d'une épaisseur globale d'environ $40\text{-}50\text{ }\mu\text{m} \pm 1,2\text{ }\mu\text{m}$. La force nécessaire pour décoller la couche organique est d'environ 2,2 MPa sur AISI 1012 non pré-traité et augmente jusqu'à 8,3 et 12,4 MPa lorsque l'acier a été préalablement revêtu d'un revêtement de ZrO_2 ou d'YSZ, respectivement.

Bien que l'adhérence soit améliorée par ces traitements de surface, ils ne suffisent pas à protéger efficacement l'acier au carbone de la corrosion en particulier en raison de la présence de fissures et d'hétérogénéités.

3.2. Revêtement hybride élaboré par voie sol-gel

Cette voie a surtout été exploitée sur substrats d'alliages légers (Al, Mg,..) de zinc, d'acier galvanisé ou bien encore d'acier inoxydable, et dans une moindre mesure sur l'acier non allié. En particulier, aucun travail n'est rapporté dans la bibliographie sur acier DC04 qui est le substrat choisi pour notre étude. Ciblant les substrats d'acier, les systèmes de protection reportés ci-dessous ont été retenus pour leur originalité du point de vue de la composition et de l'architecture des revêtements élaborés.

3.2.1. Procédé sol-gel

Les applications des matériaux élaborés par voie sol-gel sont nombreuses, un des principaux exemples est l'élaboration de verres. Ce procédé sol-gel permet de diminuer la température d'élaboration des verres de 1400 °C dans un procédé classique à 600 °C-900 °C, et donc de réduire le coût énergétique.

Ce procédé permet aussi d'obtenir des matériaux de haute pureté chimique, parfois biocompatibles, et présentant une grande modularité dans la composition chimique. Depuis une vingtaine d'années, il est mis en œuvre pour obtenir des matériaux hybrides organiques-inorganiques qui s'avèrent être d'excellents promoteurs d'adhérence de peinture sur alliages d'aluminium ou de titane [53].

De nombreuses recherches sont actuellement développées dans le but d'obtenir par la voie sol-gel des revêtements hybrides organiques-inorganiques afin de protéger les substrats métalliques contre la corrosion, et plus récemment contre l'érosion et l'abrasion.

a. Réactions et précurseurs

Le procédé sol-gel est basé sur le passage de l'état liquide d'un sol à un gel. Le sol, qui est une suspension stable de nature colloïdale, se transforme en un gel qui est un réseau solide tridimensionnel continu emprisonnant un solvant et présentant une viscosité infinie (Figure 6) [54,55].

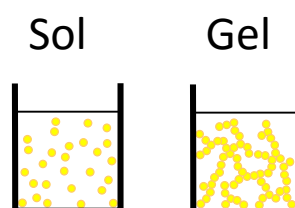


Figure 6 : Transition sol-gel

Il existe deux types de procédés sol-gel : la voie polymère (ou dite Pechini [56]) et la voie alkoxyde. La première correspond au brevet déposé par Pechini en 1967. Elle est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. C'est toutefois, la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. La seconde méthode nécessite l'utilisation de précurseurs métalliques de type alcoxydes. Cette voie est plus coûteuse mais permet d'obtenir des matériaux hybrides de grande pureté à partir d'organoalcoxydes qui par réactions successives d'hydrolyse et de condensation forment un réseau tridimensionnel d'oxydes inorganiques et de polymères organiques (Figure 7).

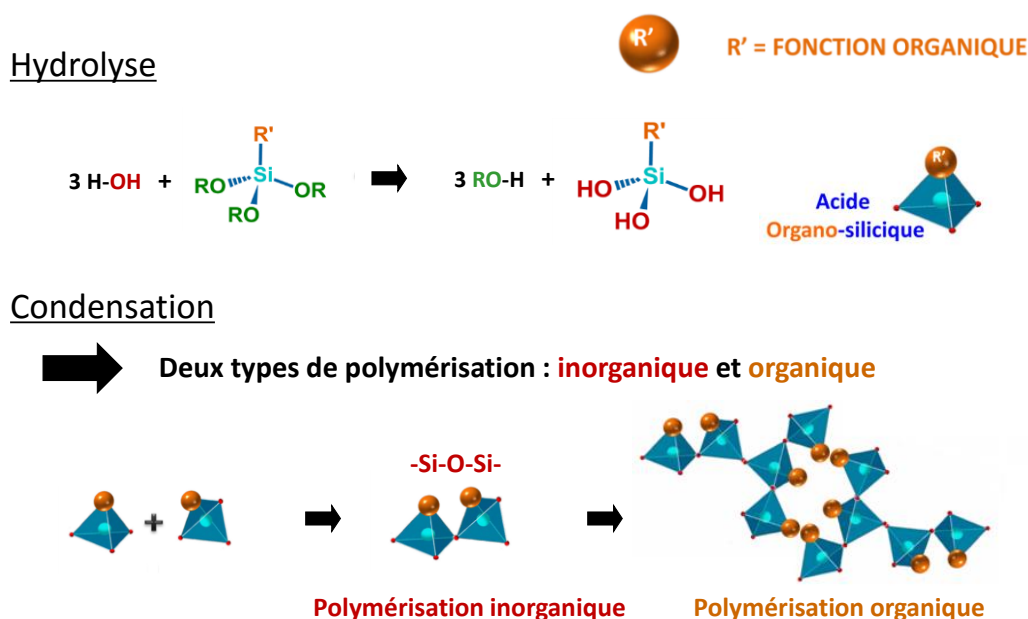


Figure 7 : Réactions d'hydrolyse et de condensation : voie alkoxyde

Les matériaux hybrides sont obtenus à partir d'organoalcoxydes, R'Si(OR)_3 , mélangés à des alcoxydes métalliques de formule M(OR)_n , où R' représente un groupement organique, M représente un métal de transition (Ti, Zr, Al,...) ou un métalloïde (Si), et OR est un groupe alcoxyde hydrolysable (méthoxy, éthoxy, acétoxy, *iso*-propoxy, et autres...). Les réactions de condensation font apparaître des liaisons métalloxanes (M-O-M) ou siloxanes (Si-O-Si) caractéristiques du squelette inorganique du matériau. Si le groupement organique R' est polymérisable comme dans le cas du 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAP), on obtient un polymère organique imbriqué dans le réseau inorganique. Les réticulations entre les deux réseaux proviennent soit des liaisons préexistantes dans la molécule de GPTMS, soit par condensation de silanols avec les groupes hydroxyles issus de l'ouverture des cycles époxy [57]. De même, le MAP possède une fonction acrylate responsable de la polymérisation organique. Cette même fonction se retrouve dans le bis(2-(méthacryloxyéthyl))phosphate, EGMP, qui conduit à

un réseau inorganique phosphate associé au réseau organique. Dans tous les cas, le matériau final obtenu est formé par la combinaison intime de deux réseaux, organique et inorganique. Les formules développées des précurseurs sont données Figure 8.

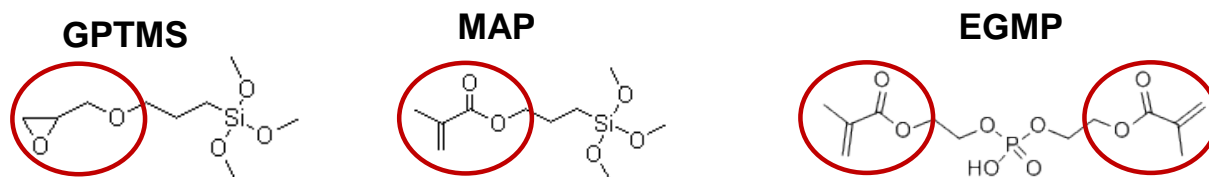


Figure 8 : Formules développées du GPTMS, du MAP et de l'EGMP

Dans la pratique, les formulations utilisées pour obtenir de tels matériaux font intervenir des combinaisons d'au moins un organoalcoxysilane avec un alcoxyde métallique ou métalloïde tel que le tri-sec-butoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$), ou le tétraéthoxysilane (TEOS). Figuiera et ses collaborateurs [58] ont décrit dans une revue récente, les différentes formulations pour des revêtements hybrides organique-inorganiques sur des substrats d'acier au carbone. La Figure 9 indique la distribution des publications pour les différentes formulations dans la période 2001-2013.

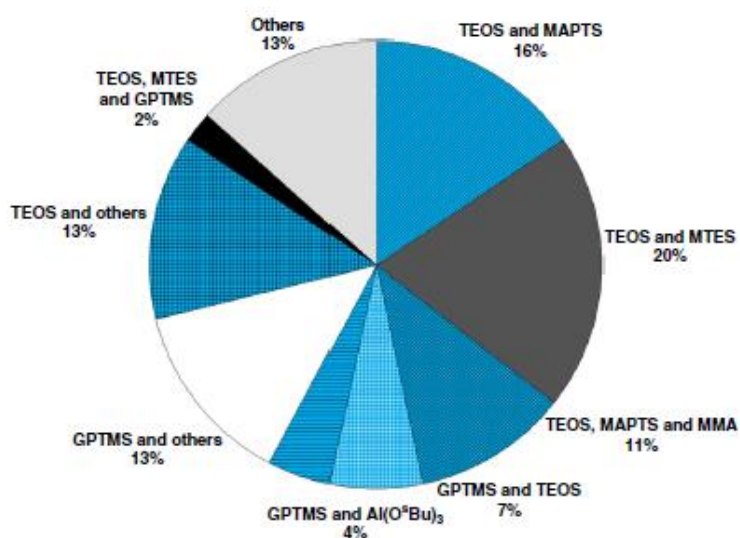


Figure 9 : Répartition des publications selon le type de précurseurs utilisés pour la production de revêtements hybrides organique-inorganiques (classe II) à base de silanes (i.e., au moins un des précurseurs utilisé est à base de silanes) pour l'acier au carbone et les alliages à base de fer (2001–2013) [58]

b. Paramètres réactionnels

La contribution de chacune des réactions d'hydrolyse et de condensation à la formation du réseau hybride dépend de divers paramètres tels que :

- la nature et la concentration de l'organoalcoxysilane et des alcoxydes métalliques. La concentration des alcoxydes est importante pour l'étape de condensation : plus elle est élevée, plus les molécules sont proches, plus elles sont aptes à se condenser et plus la réaction est rapide.
- Le rapport molaire, R, entre l'organosilane et l'alcoxyde métallique qui permet de moduler le rapport organique/inorganique et donc d'obtenir des matériaux hybrides présentant différentes propriétés (adhérence, résistance à la corrosion, résistance à l'abrasion).
- le taux d'hydrolyse, H, défini comme le rapport du nombre de mole d'eau sur le nombre de mole de fonctions alcoxyde à hydrolyser.
- La nature du solvant : les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, mais sont miscibles dans les alcools. Il est préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au groupement -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuels échanges entre les différents groupes alcoxydes. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).
- Le pH du sol va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. Les ions H_3O^+ et OH^- sont des catalyseurs qui ne jouent pas le même rôle. Un milieu acide favorise la réaction d'hydrolyse, et conduit à l'obtention de polymères linéaires et de matériaux denses. Un milieu basique favorise la réaction de condensation et entraîne la formation de particules colloïdales qui s'agrègent et conduisent à des matériaux plus poreux.
- La température a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation mais aussi pendant le stockage du sol. En général, plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides.

L'atout de ce procédé de synthèse de matériaux organiques-inorganiques vient de la possibilité d'intégrer à la préparation différents additifs pour moduler leurs propriétés physico-chimiques, tels que les tensioactifs, les épaississants, les inhibiteurs. L'ajout d'un épaississant (polyéthylène glycol, éthylène glycol par exemple) va permettre d'augmenter l'épaisseur de dépôt puisqu'il va modifier la viscosité du sol et également la structure du réseau organique-inorganique [59]. Un inhibiteur de corrosion est ajouté aux formulations adaptées à la protection contre la corrosion. Il a été montré par SIE, que la présence d'inhibiteurs de corrosion tel que le nitrate de cérium(III) dans la matrice sol-gel augmente les propriétés barrière et auto-cicatrisantes des revêtements [60]. Les auteurs ont émis l'hypothèse que, dans le revêtement hybride, le cérium migre à l'interface substrat / revêtement et précipite sous forme d'oxydes-hydroxydes de cérium à l'endroit de la corrosion et, éventuellement, colmate les piqûres.

c. Procédés de dépôt

La polyvalence du procédé sol-gel permet d'envisager la réalisation de dépôts sur des substrats de différentes formes et de nature variée. Il existe trois principaux types de procédés utilisés au laboratoire pour former des couches minces (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur), à savoir le dépôt par trempage-retrait (dip-coating) (Figure 10), par enduction centrifuge (spin-coating) ou bien encore par pulvérisation (spray-coating).

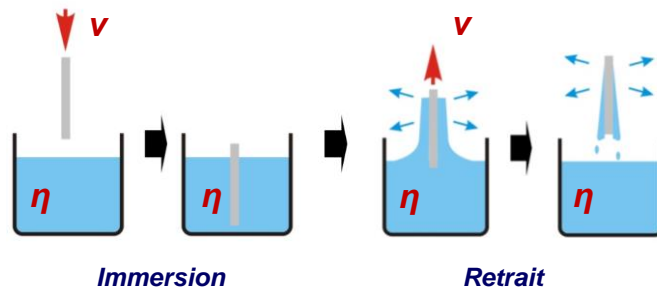


Figure 10: Trempage-retrait d'un substrat dans un sol

Nous nous intéressons principalement au trempage-retrait. Le principe est simple : le substrat est immergé dans le sol puis simplement tiré dans des conditions contrôlées hors du sol à vitesse constante. Quand la vitesse de retrait du substrat et la viscosité sont faibles, ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel, le contrôle de l'épaisseur est obtenu en fixant la viscosité du sol et la vitesse de retrait, conformément à la loi de Landau et Levich pour les fluides newtoniens [61] (relation (1)) :

$$e = \frac{0,94.(\eta.v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}.(\rho.g)^{1/2}} \quad (1)$$

Avec :

e : épaisseur de dépôt (m), η : viscosité du milieu (Pa.s), v : vitesse de retrait (m.s^{-1}), γ_{LV} : tension de surface liquide/vapeur (N.m^{-1}), ρ : masse volumique du sol (kg.m^{-3}) et g : constante gravitationnelle (m.s^{-2})

Selon cette loi, pour une viscosité η constante, plus la vitesse de retrait (v) est élevée, plus l'épaisseur (e) est grande. La conversion de la couche de gel solvatée en xérogel a lieu généralement rapidement, suite à l'évaporation du solvant et est aussi facilitée par la faible épaisseur de la couche de gel. Une dernière étape de traitement thermique permettra de consolider le revêtement. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir effectuer des dépôts multi-couches afin d'augmenter l'épaisseur des revêtements avec entre chaque dépôt l'application d'un traitement thermique adapté à la

composition du sol. Il est également possible d'imaginer le développement d'une architecture composée de différentes couches de nature identique ou différente.

3.2.2. Revêtements hybrides anticorrosion et anti-usure

L'intérêt de concevoir des revêtements hybrides organiques-inorganiques est de combiner les avantages des deux matrices, à savoir les propriétés du polymère organique (flexibilité) et des matériaux inorganiques (dureté), afin d'obtenir des propriétés uniques que chaque matériau ne peut fournir seul. En général la partie organique joue le rôle de matrice et fournit une bonne élasticité et ténacité à la rupture alors qu'une céramique inorganique est dure, rigide et thermiquement stable.

Le procédé sol-gel permet d'élaborer une grande variété de revêtements hybrides à propriété anticorrosion et/ou anti-usure. En effet il est décrit dans la bibliographie des revêtements « simples » uniquement constitués d'une matrice hybride, contenant ou pas des inhibiteurs de corrosion mais également des revêtements plus complexes contenant des charges inorganiques ou encore comportant plusieurs couches.

a. Les revêtements hybrides « simples »

Des revêtements hybrides issus de sols que l'on peut qualifier de « simples » déposés en monocouche par trempage-retrait sur des substrats en acier doux. La plupart de ces revêtements sont obtenus à partir de TEOS et d'organosilanes sans fonction organique polymérisable tels que le méthyltriéthoxysilane (MTES) [62], l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) [63]. Viennent ensuite les revêtements issus de TEOS et d'organosilane qui comportent une fonction organique polymérisable tels que le GPTMS [58] et le MAP [64]. Bien que ces revêtements, d'épaisseur inférieure à 2 μm , constituent une barrière efficace contre l'environnement corrosif dans les premiers temps d'immersion, cette protection est limitée puisqu'il y a apparition et propagation de corrosion après 48 h d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % [61].

Choudhury et ses collaborateurs [65] ont évalué les propriétés anticorrosion d'un revêtement hybride hautement réticulé par copolymérisation du bis(2-(méthacryloxyéthyl))phosphate (EGMP) avec le MAP, d'une épaisseur de moins d'un micron. L'utilisation d'un organophosphate justifie les performances anticorrosion relevées puisqu'il se forme une couche de conversion phosphatée. De surcroît, la protection est renforcée par un niveau élevé de réticulation du revêtement due aux deux fonctions méthacrylate. Les mesures par SIE effectuées après 1 heure d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % mettent en évidence une première constante de temps à basse fréquence attribuée à la présence de cette couche de conversion et une constante de temps supplémentaire à fréquence plus élevée attribuée au revêtement. Le diagramme

de Bode de l'échantillon revêtu avant et après 12, 24, 48 et 96 h d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 %, présenté sur la Figure 11, montre qu'une valeur de phase d'environ -90° peut être obtenue et maintenue presque constante jusqu'à 48 h d'immersion. Cela montre que le revêtement présente d'excellentes caractéristiques barrières jusqu'à 48 h d'immersion et que le revêtement reste intact.

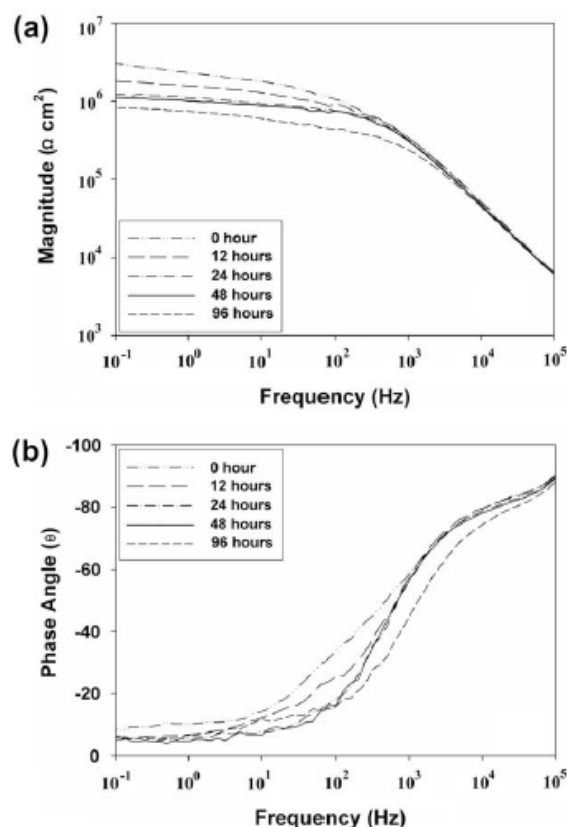


Figure 11 : Diagramme de Bode pour l'acier revêtu d'un revêtement hybride après 0, 12, 24, 48 et 96 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % [65]

Il est à noter que la polymérisation organique peut être effectuée par activation photochimique notamment dans le cas de l'utilisation du MAP et du vinyltriéthoxysilane (VTES). La réticulation par voie UV est fréquemment employée dans l'industrie comparée à la réticulation par voie thermique, car ce procédé a l'avantage d'avoir des temps courts de mise en œuvre à température ambiante, un faible coût en énergie, une polymérisation sans solvant et qui peut être appliquée à des substrats thermosensibles.

Pébère [66] a travaillé sur la protection contre la corrosion de panneaux test Q-PANEL en acier SAE 1008/1010, par des revêtements à base d'acrylate et méthacrylate phosphonaté obtenus par polymérisation UV, d'une épaisseur de $20 \pm 2 \mu\text{m}$. Le profil de l'élément phosphore de l'inhibiteur phosphonate dans l'épaisseur du revêtement a permis de mettre en évidence une teneur en phosphore plus élevée à l'interface métal / revêtement. L'amélioration des propriétés barrière est

également illustrée par des analyses électrochimiques par SIE dans une solution de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec l'augmentation d'une décade de la valeur du module de l'impédance ($2.10^7 \Omega.\text{cm}^2$) à haute fréquence, comparé à $2-3.10^6 \Omega.\text{cm}^2$ sans ajout de phosphonate.

b. Les revêtements hybrides contenant des inhibiteurs de corrosion

La protection anticorrosion peut être améliorée par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion dans la matrice. Suleiman et ses collaborateurs [67] ont étudié l'effet de l'ajout de différents inhibiteurs de corrosion à un revêtement à base de TEOS et MTES tels que les produits commerciaux Shieldex (303) (à base de SiO_2), Heucophos Zapp (zinc aluminium polyphosphate) et Molywhite 101-ED (molybdate de zinc). Les épaisseurs de revêtement sont de l'ordre de $18 \mu\text{m}$. Le système incorporant le zinc aluminium polyphosphate est apparu fournir une résistance à la corrosion plus efficace, pour une durée d'immersion de 192 h par rapport aux autres systèmes.

Des recherches sur le procédé sol-gel se sont orientées vers le développement de revêtements sol-gel incorporant des ions cérium respectueux de l'environnement. Ces systèmes tentent de combiner l'effet barrière du revêtement sol-gel avec l'effet inhibiteur de corrosion des ions cérium (III). Peu de sols à base de GPTMS ou MAP et TEOS ajoutant le cérium (III) comme inhibiteur de corrosion sont appliqués aux aciers dans la littérature [68] alors que ces derniers sont bien connus pour protéger les substrats et alliages d'aluminium [69]. Des études par SIE sur des sols à base d'aluminium tri-sec-butoxyde (ASB) et de GPTMS ont montré qu'il y avait une concentration optimale de nitrate de cérium à ne pas dépasser pour conserver les propriétés barrière des revêtements. En effet, une concentration en nitrate de cérium supérieure à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ détériore sensiblement les propriétés anticorrosives mais également mécaniques des revêtements [70]. D'autres auteurs, Adriaens et ses collaborateurs [71], ont étudié l'effet de la concentration de cérium sur les performances anticorrosion des revêtements hybrides à base de GPTMS et de bisphénol A (BPA). Les concentrations en nitrate de cérium étudiées sont comprises entre 0 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et les épaisseurs correspondantes varient de $2,7$ à $11,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ sur des substrats en acier galvanisé. Après 120 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 %, le revêtement élaboré avec $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ reste homogène et sans fissure, ce n'est que lorsque la durée d'immersion atteint 144 heures que les fissures commencent à apparaître dans le revêtement. Ces performances ne sont pas comparables avec des systèmes déposés sur acier au carbone, dans la mesure où l'acier galvanisé possède une protection supplémentaire de zinc d'épaisseur de $10 \mu\text{m}$. Cela montre cependant que l'efficacité d'inhibition de la corrosion semble dépendre de la concentration en nitrate de cérium.

c. Les revêtements hybrides contenant des nanocharges inorganiques

Des particules uniformément réparties dans le revêtement peuvent avoir plusieurs rôles. Elles peuvent agir comme anodes sacrificielles, en choisissant un matériau moins noble que celui du substrat ; les particules de zinc, notamment, ont l'avantage majeur de continuer à protéger le métal même si le revêtement est blessé [72]. Elles peuvent également augmenter la dureté et la résistance mécanique des revêtements hybrides organiques-inorganiques.

Les revêtements les plus décrits contiennent des nanoparticules d'oxydes et sont déposés sur des alliages d'aluminium. Certains travaux traitent de revêtements déposés sur des substrats en acier contenant différentes nanoparticules, par exemple, Al_2O_3 [73], ZrO_2 [74,75][75], SiO_2 [74,76] ou CeO_2 [74] réparties dans la matrice hybride. Un inhibiteur de corrosion peut être incorporé afin d'apporter un caractère « actif » au revêtement (auto-cicatrisation). L'introduction des nanoparticules au sein du sol hybride peut se faire soit sous forme d'une suspension colloïdale [76] ou de poudre nanométrique [74].

Akid et ses collaborateurs [73] ont développé des revêtements élaborés par voie sol-gel résistants à la corrosion. L'épaisseur de revêtement varie de 3 à 4 μm . Les performances anticorrosion ont été testées par SIE après 1 h d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 %. Le revêtement issu d'un sol à base des précurseurs de silicium (TEOS, MTES) et de particules de boehmite en présence de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,5 %), a montré les meilleures performances anticorrosion. Les performances du revêtement élaboré par voie sol-gel revêtu d'une couche de finition polyester après un essai au brouillard salin neutre sont de 600 h, comme décrit sur la Figure 12a. Dans le même temps, la comparaison, après 576 h de test, est faite sur un échantillon revêtu d'un produit commercial constitué d'un pré-traitement au Cr^{6+} , et d'une couche de finition polyester (Figure 12b). La comparaison des deux échantillons montre que le système constitué de deux couches {sol-gel / polyester} fonctionne aussi bien que deux couches {pré-traitement Cr^{6+} / polyester}.

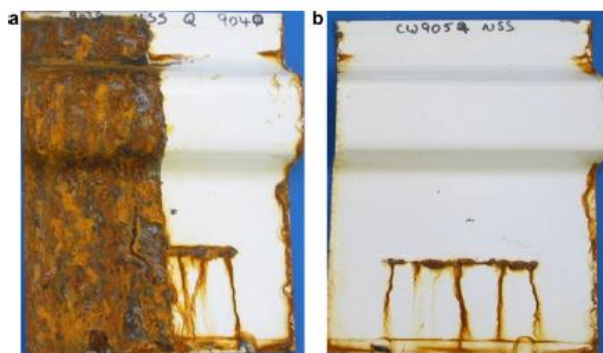


Figure 12 : Photographies de revêtements après test au brouillard Salin ; {sol-gel / polyester} sur la moitié droite de l'échantillon (a) ; {pré-traitement Cr^{6+} / polyester} (b) [73]

Les résultats de cette étude ont démontré que des revêtements anti-corrosion performants élaborés par voie sol-gel, à base de précurseurs de silicium et d'aluminium comprenant le nitrate de cérium comme inhibiteur de corrosion peuvent être appliqués sur acier doux. Cette technologie semble être prometteuse comme solution « verte » alternative à l'utilisation de prétraitements au Cr^{6+} pour l'acier doux.

Des travaux effectués par Phanasgaonkar [76] ont fait l'objet de l'étude de l'influence de l'ajout de nanoparticules de silice avec ou sans inhibiteur de corrosion (nitrate de cérium) dans des revêtements élaborés à base de TEOS, MTES par trempage-retrait. L'ajout de nanoparticules de silice à la matrice hybride améliore la résistance à la corrosion du revêtement. Cela est attribué à l'augmentation de l'épaisseur et/ou de la densité du revêtement par la formation d'enchaînements covalents -Si-O-Si- impliquant les nanoparticules de silice. En outre, l'addition de cérium à la formulation améliore les propriétés barrière des revêtements, dont les meilleurs résultats sont appuyés par les analyses électrochimiques.

En plus de sonder les propriétés anticorrosion, les propriétés mécaniques des revêtements renforcés de particules peuvent être évaluées. Dans de nombreuses applications, une bonne résistance à l'abrasion et aux impacts de particules est également nécessaire. En effet, les dommages mécaniques peuvent entraîner localement une réduction des propriétés protectrices d'un revêtement. Le test le plus communément employé pour évaluer la résistance à l'abrasion des revêtements est le test Taber [77] développé pour les revêtements organiques [36,40,41], d'épaisseurs comprises entre 40 et 80 μm , mais il est également appliqué à d'autres systèmes élaborés par la technique sol-gel [75,78]. Wilkes et ses collaborateurs [78] ont développé des revêtements à base de triéthoxysilylpropyldiéthylènetriamine (f-DETA) et du tétraméthoxysilane (TMOS), dont les épaisseurs atteignent 3 à 5 μm . Ces revêtements ont été appliqués sur divers substrats, notamment le cuivre, le laiton et l'acier inoxydable, et leur tenue à l'abrasion est efficace dans la mesure où la trace d'usure est peu significative après les cycles d'abrasion. Toutefois, les performances du revêtement déposé sur acier au carbone sont moindres, celles-ci sont attribuées à une moins bonne adhérence du revêtement sur le substrat. Ces auteurs mettent donc en évidence que les performances de ces revêtements dans un test d'abrasion dépendent des propriétés intrinsèques, de l'épaisseur ainsi que de l'adhérence du revêtement sur le substrat.

Subasri et ses collaborateurs [75] ont élaboré des revêtements hybrides incorporant des nanoparticules de zircone. Des essais d'abrasion ont été effectués sur des revêtements de 3 à 6,5 μm , les bonnes propriétés de résistance à l'abrasion et aux rayures sont attribuées à la présence de nanoparticules de zircone.

L'ajout d'inhibiteur de corrosion ou de nanoparticules aux matrices hybrides améliore donc les propriétés à la corrosion et de résistance à l'abrasion mais les performances atteintes ne sont pas suffisantes. L'absence de solution mettant en œuvre un revêtement monocouche conduit au développement d'un revêtement multicouche présentant une architecture constituée de plusieurs couches de natures identiques ou différentes.

d. Les revêtements hybrides multicouches

Des auteurs vont utiliser le procédé sol-gel pour élaborer une architecture multicouche dans laquelle des nanoparticules sont incorporées dans la couche primaire [74,79,80]. Les travaux de Suegama [79] concernent des systèmes bicouches élaborés sur acier doux. La couche primaire est constituée d'une matrice sol-gel à base de silane à laquelle sont incorporées des nanoparticules de silice, de 30-50 nm de diamètre, à une concentration de 100 à 500 ppm. Une deuxième couche de la même matrice sol-gel mais sans nanoparticule est déposée, pour aboutir au revêtement hybride bicouche comme illustré sur la Figure 13.

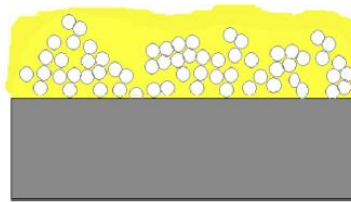


Figure 13 : Représentation schématique de la vue en coupe du revêtement bicouche [79]

L'effet barrière des revêtements est principalement mis en évidence par des mesures électrochimiques. Les meilleures performances anticorrosion sont obtenues pour un système bicouche contenant 300 ppm de silice.

L'incorporation de nanoparticules dans la couche primaire d'un revêtement bicouche d'environ 6 μm d'épaisseur, déposé sur substrat d'AISI 1010, se retrouve également dans les travaux menés par Ceré et ses collaborateurs [80]. Le revêtement est constitué par trois couches : une couche de conversion phosphatée, puis une couche hybride (GPTMS et TEOS) chargée de nanoparticules de silice et enfin la même couche hybride avec l'inhibiteur de corrosion (Ce^{3+}). L'adhérence du revêtement a été évaluée par des tests de nanorayures (Figure 14). La charge critique à laquelle le revêtement montre un début de délamination est respectivement de 134 ± 29 mN et 296 ± 53 mN pour le revêtement sans ou avec couche de conversion phosphatée indiquant une meilleure adhérence du revêtement hybride. L'effet de la couche de conversion est également démontré en termes de propriétés anticorrosion. Des analyses électrochimiques potentiodynamiques et par SIE dans une solution de NaCl à 0,35 % des systèmes montrent que pour

de très courtes durées d'immersion dans l'électrolyte, ceux-ci présentent un pouvoir protecteur similaire. Après 24 h d'immersion, les propriétés anticorrosion sont améliorées par l'apport de la couche de conversion.

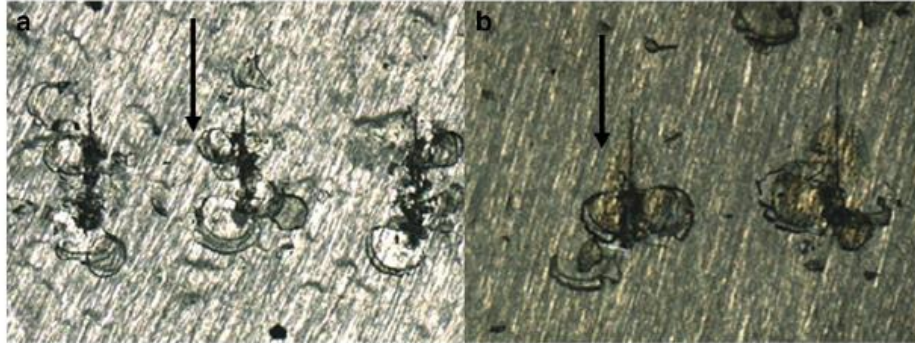
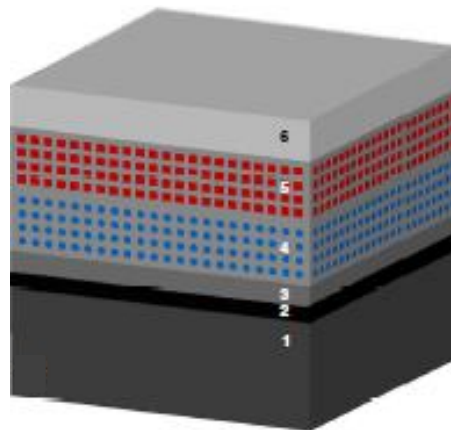


Figure 14 : Images d'essais de nano-rayures sur un revêtement élaboré par voie sol-gel sans pré-traitement (a) et avec un pré-traitement par phosphatation (b) ; la direction de la rayure est indiquée par la flèche [80]

Au vu des performances insuffisantes atteintes par ces systèmes multicouches, il apparaît nécessaire d'envisager des systèmes architecturés plus sophistiqués tel que celui imaginé par Figueira et ses collaborateurs dans leur revue récente [58]. Ils ont imaginé une architecture multicouche pour accéder à un système de protection combinant les propriétés anticorrosion et d'autoréparation qui pourrait être appliqué à n'importe quel substrat. Le revêtement serait obtenu après cinq étapes utilisant le procédé sol-gel, l'architecture est présentée Figure 15. Sur le substrat métallique (1) est déposée une couche d'oxyde (2) prévue pour l'activation du substrat, puis une couche d'hybride organique-inorganique (HOI) (3) pour permettre une bonne adhérence. Cette dernière est recouverte d'une couche HOI contenant un inhibiteur de corrosion (4). Une troisième couche hybride HOI (5) contient des nano-réservoirs d'inhibiteur de corrosion pour les propriétés d'autoréparation. Une couche d'hybride hydrophobe vient finaliser le système protecteur. L'épaisseur totale pourrait rester inférieure à 16 μm .



HOI : Hybride Organique-Inorganique

Figure 15 : Système multicouche composé de cinq couches. 1. Substrat métallique ; 2. Couche d'oxyde ; 3. Revêtement sol-gel HOI simple ; 4. Revêtement sol-gel HOI dopé avec un inhibiteur de corrosion ; 5. Revêtement sol-gel HOI dopé avec un agent d'auto-cicatrisant et 6. Couche de finition [58]

À ce jour, des revêtements hybrides élaborés par voie sol-gel renforcés par l'ajout de nanoparticules de faible épaisseur sur des matériaux oxydables tels que les aciers au carbone sont très peu développés. Une des questions stratégiques de cette technologie est de savoir comment le sol-gel doit être formulé pour obtenir des revêtements à la fois résistants à la corrosion et à l'abrasion sur l'acier au carbone ordinaire. La solution pourrait se trouver dans l'élaboration d'un revêtement architecturé densifié en surface.

3.3. Revêtement densifié par traitement laser

La transformation des dépôts d'oxydes métalliques en céramique est un moyen de consolider les dépôts, mais leur mise en forme requiert l'utilisation de très hautes températures de frittage. En particulier dans le cas d'un revêtement à base d'oxyde d'aluminium, l'objectif est de former de l'alumine- α connue pour sa stabilité et idéale pour ses bonnes propriétés mécaniques, pour une telle transformation la température de frittage requise est d'environ 1000 °C. Dans le cas qui nous intéresse, à savoir une densification en extrême surface d'un revêtement hybride, si l'élévation de température n'est pas localisée à la surface du revêtement elle peut provoquer la dégradation de la matière organique et du substrat. De par ses nombreux avantages la densification à l'aide d'un laser est une alternative aux traitements thermiques hautes températures. En effet, non seulement les lasers peuvent générer une élévation de température localisée, mais encore les temps de mise en œuvre sont courts et le processus est rentable du fait d'une faible consommation d'énergie.

Cette recherche bibliographique, concernant les aciers inoxydables ou ordinaires dont les revêtements sont traités par laser, vise à comprendre les effets des paramètres de traitement sur la microstructure et à les optimiser. Pour le traitement laser de matériaux, trois paramètres importants sont à prendre en compte : la puissance du laser, la vitesse de balayage et le diamètre du laser « spot » ou l'aire d'un laser ligne. Diverses natures de revêtements issus de sols d'alcoxydes d'aluminium [81,82], de zirconium [83,84], de titane [85] ou bien de silicium [86] peuvent être traités par la technique laser. Dans ce dernier cas impliquant le tétraéthoxysilane, TEOS, les auteurs proposent l'utilisation de l'irradiation laser pendant l'élaboration pour induire la condensation et la précipitation d'un revêtement de silice en milieu liquide. Cette méthode reste cependant peu fiable compte tenu de la qualité des dépôts réalisés. Des revêtements obtenus par dépôt plasma de poudres de zircone yttrée ont aussi été traités par laser afin de les densifier [84–87].

3.3.1. Densification de l'alumine

Pang et ses collaborateurs [81] ont élaboré par trempage-retrait des revêtements à partir d'isopropoxyde d'aluminium, d'une épaisseur de 3,5 μm sur l'acier AISI 316. Le laser employé est

doté d'une source infrarouge (laser à fibre ytterbium, $\lambda = 1064 \text{ nm}$), il est utilisé en mode continu et le diamètre du spot est de $23 \mu\text{m}$. Les puissances mises en œuvre dans cette étude varient de 10 à 13 W et les vitesses de balayage de 20 à 100 mm.s^{-1} .

Le laser est utilisé à différentes énergies, allant de $4,35 \text{ J.mm}^{-2}$ à $21,74 \text{ J.mm}^{-2}$. Les mesures ATR-FTIR et DRX ont notamment montré que le traitement laser a permis de former la phase α de l'alumine à partir d'une énergie de $5,80 \text{ J.mm}^{-2}$. Il a également été observé que la formation de différentes phases est liée à la quantité d'énergie délivrée par le faisceau laser. La morphologie de surface du revêtement a été fortement modifiée suite au passage du laser : des pics et des creux (« vallées ») sont présents pour une densité d'énergie de $8,70 \text{ J.mm}^{-2}$ comme présenté en Figure 16a à faible grossissement.



Figure 16 : Micrographies MEB de la surface du revêtement traité avec une densité d'énergie laser de $8,70 \text{ J.mm}^{-2}$; à faible (a) et fort (b) grossissement dans les zones de pics et de vallées [81]

A cette valeur seuil de densité d'énergie, la microstructure du revêtement est la plus homogène et elle contient des particules sphériques d'environ $0,2 \mu\text{m}$. Les images à plus fort grossissement (Figure 16b) et l'analyse EDS confirment que le revêtement est continu mais avec des épaisseurs nettement différentes suivant la distribution d'énergie du faisceau. Les pics et vallées en surface sont le résultat de la différence d'énergie que le laser diffuse au centre et sur les bords du faisceau, celle-ci étant plus faible au bord du faisceau et donnant des pics. Lorsque l'énergie du laser augmente, la microstructure du revêtement devient de plus en plus homogène témoignant de la formation progressive d'une phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cependant pour des valeurs trop élevées, on observe l'ablation du revêtement.

Concernant les propriétés de surface, l'angle de contact augmente lorsque le traitement est réalisé avec une énergie laser plus élevée. Pour un revêtement séché à température ambiante dans des conditions conventionnelles, l'angle de contact mesuré est de $15 \pm 2^\circ$ indiquant une surface à caractère hydrophile, ce qui correspond à un revêtement amorphe d'oxy(hydroxydes) d'aluminium AlOOH et Al(OH)_3 . Pour une surface traitée au laser avec une énergie de $8,70 \text{ J.mm}^{-2}$, l'angle de

contact augmente jusqu'à $83 \pm 3^\circ$, indiquant une diminution du caractère hydrophile. Ceci est justifié par la formation d'alumine cristalline α dans le revêtement.

Les propriétés mécaniques des revêtements ont également été évaluées par nano-indentation. La valeur de dureté augmente pour tous les traitements laser comparée à celle obtenue par un traitement conventionnel. Les valeurs de module de Young varient dans le même sens et correspondent à la formation d'alumines de transition de l'hydrate (amorphe) à l'alumine γ puis α (cristallines). L'échantillon de plus grande dureté et de plus haut module de Young est celui qui a été traité avec une énergie de $8,70 \text{ J.mm}^{-2}$. Il est intéressant de noter que la valeur de module de Young de l'AISI 316 est de 196 GPa, valeur plus faible que l'alumine α (380 GPa) mais plus grande que l'alumine γ (35 GPa). Au niveau d'un pic, la valeur de module de Young atteint 415 GPa (environ la valeur du module de l'alumine α) tandis qu'au niveau d'une vallée la valeur de module de Young (215 GPa) est plus proche de celle de l'AISI 316. Ces résultats suggèrent que l'échantillon traité à $8,70 \text{ J.mm}^{-2}$ est celui dont l'énergie du laser est optimum pour la consolidation de revêtements au niveau des pics, comme le montrent les micrographies MEB.

Ce travail démontre la validité du recours à la technologie laser pour traiter les revêtements sol-gel d'alumine et obtenir des revêtements durs sur les surfaces métalliques. Les conditions restant quand même à optimiser.

3.3.2. Densification de la zircone

Le coefficient de dilatation thermique de la zircone est proche de celui de la plupart des métaux, ce qui la désigne comme matériau de choix pour des applications de revêtements durs de protection contre la corrosion [84]. Des revêtements d'oxyde de zirconium sur acier inoxydable ont été élaborés par Adraider et ses collaborateurs [83] par une technique combinée sol-gel / laser. Le sol est appliqué sur le substrat d'acier 316L par trempage-retrait et le revêtement, préalablement séché à température ambiante, est irradié en mode continu par un laser à fibre de longueur d'onde 1064 nm à des densités d'énergie allant de $4,35$ à $10,9 \text{ J.mm}^{-2}$ avec un spot laser de $23 \mu\text{m}$ de diamètre. L'épaisseur de revêtement déposé est d'environ $1,5 \mu\text{m}$. Les résultats obtenus en DRX confirment que cette irradiation laser est efficace dans la conversion du revêtement séché à température ambiante (xérogel), amorphe en revêtements d'oxyde de zirconium cristallin.

La morphologie de surface des revêtements d'oxyde de zirconium séché à température ambiante est significativement différente de celle traitée par laser où l'on peut observer les traces du passage du laser sur la surface du revêtement. Des surépaisseurs de matière sont également visibles et leur forme varie avec la densité d'énergie laser appliquée. À la plus faible densité d'énergie ($4,35 \text{ J.mm}^{-2}$), les surépaisseurs ont une forme irrégulière, et deviennent plus ou moins circulaires

($7,61 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$), puis forment des bandes allongées ($10,9 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$). Une telle morphologie s'explique par un phénomène de fusion et d'écoulement du revêtement plus important avec l'augmentation de la densité d'énergie laser et donc la formation de zones de surépaisseurs plus importantes. Ainsi le revêtement le plus uniforme est obtenu avec la plus faible énergie du laser, comme illustré sur la Figure 17.

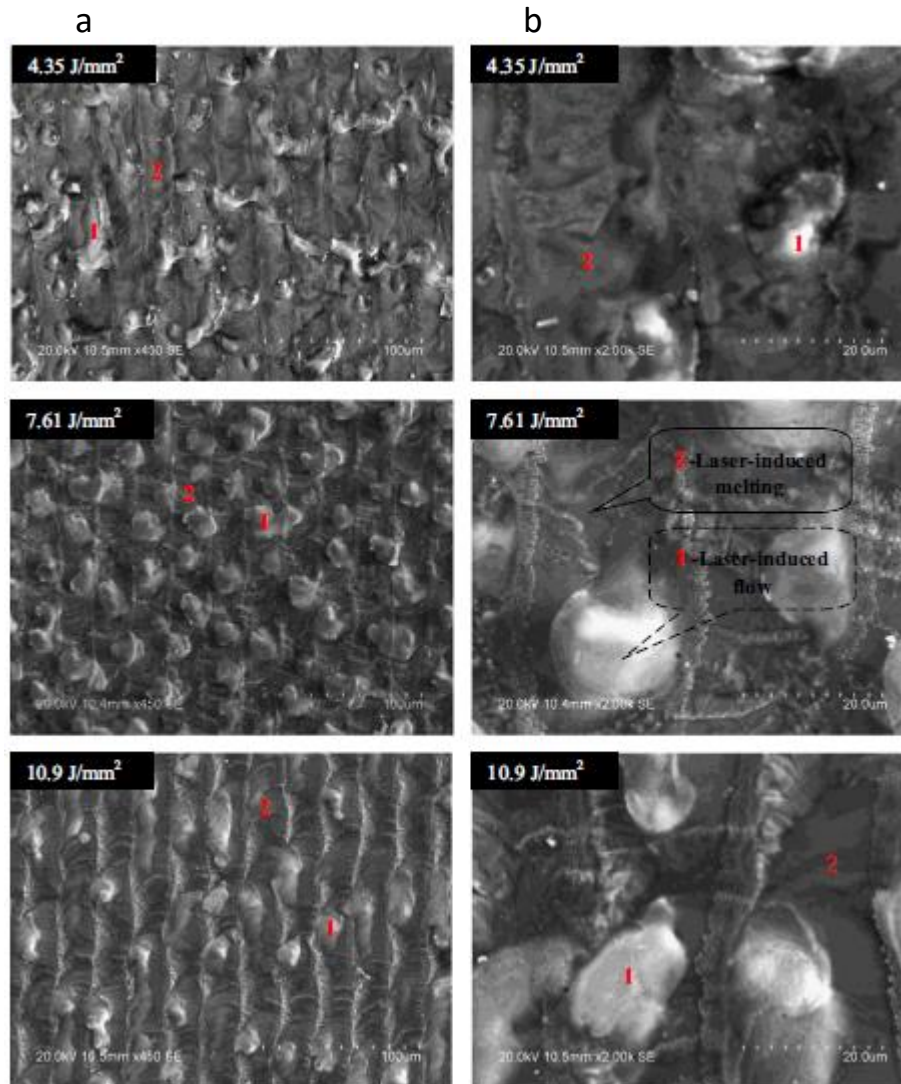


Figure 17 : Micrographies MEB de la surface du revêtement traité avec une densité d'énergie laser de $4,35 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$; à faible (a) et fort (b) grandissement [83]

L'uniformité du revêtement obtenue à plus faible énergie est également montrée par analyse EDX où il est observé une teneur en zirconium plus élevée que pour ceux traités avec des densités d'énergie plus élevées. Ici encore les auteurs montrent que les propriétés du revêtement sont modifiées de manière significative par le traitement laser. Le revêtement séché à température ambiante a un angle de contact d'environ $24,5 \pm 1^\circ$ et une tension interfaciale de $125 \pm 5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Après traitement laser à une densité d'énergie de $4,35 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$, l'angle de contact augmente jusqu'à $86 \pm 1^\circ$, tandis que la tension interfaciale diminue jusqu'à $44 \pm 2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Une telle augmentation de

l'angle de contact vient du changement de composition chimique du revêtement en raison de la conversion du xérogel en revêtement de zircone sous exposition au laser. De plus, la topographie de surface du revêtement produite par le passage laser contribue aussi à l'augmentation de l'angle de contact après traitement.

3.3.3. Densification de la zircone yttrée

La zircone yttrée $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 8 %, génère un intérêt considérable, de par sa structure quadratique stable jusqu'à la température de fusion de plus de 2700 °C. Assurer une plus grande stabilité structurale permet d'éviter des contraintes qui apparaissent entre le substrat métallique et le revêtement céramique. Les contraintes sont étroitement liées à la transformation de phase de la structure pendant les processus de chauffage et de refroidissement.

Les dépôts plasma de zircone yttrée, généralement à 8 % en yttrine, sont également traités par laser sur acier doux [85] mais également sur des aciers revêtus par des super-alliages base nickel NiCrAlY [84,86,87] utilisé comme couche de liaison pour améliorer les performances des revêtements céramiques.

Liu [87] a procédé au traitement laser à excimère (KrF) d'un revêtement épais (250 μm) de zircone yttrée 8 % sur un acier doux revêtu de NiCrAlY. L'irradiation laser est en mode pulsé à une longueur d'onde de 248 nm. Il ressort de ces travaux que les paramètres d'optimisation sont fonction de la vitesse de déplacement du laser, la densité d'énergie apportée et la fréquence d'impulsion. L'énergie fournie au matériau augmente lorsque la vitesse de passage du laser diminue ou la fréquence de pulse augmente. Une vitesse trop élevée transmet un apport trop faible en énergie pour faire fondre la matière si bien que la rugosité augmente. Cependant, une vitesse trop faible augmente la formation de cratères. Il est donc nécessaire de trouver un compromis dans l'optimisation des paramètres.

L'étude menée par Szkaradek [88] concerne des revêtements de zircone yttrée de 350 μm d'épaisseur déposés par pulvérisation plasma sur une couche de NiCrAlY. Le laser employé est une diode laser de longueur d'onde 808 ± 5 nm utilisée en mode continu, de puissance comprise entre 0,1 et 2,5 kW, et possédant une taille de faisceau laser de 1,8 mm x 6,8 mm. Le processus de densification laser affecte grandement la microstructure des revêtements céramiques. En effet des pores, microfissures et autres défauts développés pendant le processus de pulvérisation plasma (Figure 18a) disparaissent. Cependant, la densification de ces revêtements par laser sur toute l'épaisseur génère des fissures à l'interface revêtement céramique / NiCrAlY (Figure 18b). Il en est ainsi parce que des contraintes internes sont générées dans le revêtement au cours du processus de refroidissement. Ceci est dû au coefficient de dilatation thermique inférieur du matériau céramique

comparé à celui du substrat métallique. Seuls les revêtements partiellement densifiés en surface, ici, sur une épaisseur de 150 μm , préservent la cohésion entre le substrat et le revêtement (Figure 18c). En outre, les travaux effectués ont montré que l'imperméabilité, la dureté et la résistance à l'érosion des revêtements sont plus élevées.

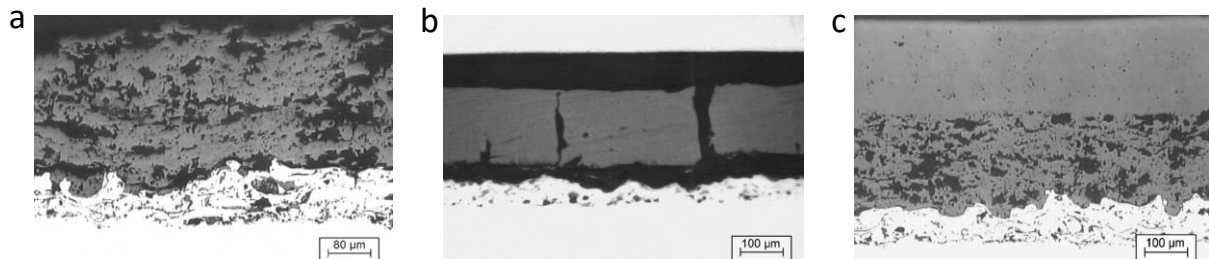


Figure 18 : Micrographies MEB des revêtements, vue en coupe, avant densification (a) ; après densification complète (b), après densification en surface (c) [88]

L'état de surface du revêtement est un paramètre important qui doit être contrôlé avant le traitement laser. L'influence de la rugosité de surface de revêtements de zircone yttrée 8 % sur les conditions de traitement laser a été étudiée par Chwa [89] et Morks [90]. Un laser Nd-YAG en mode continu et à une longueur d'onde de 1 μm a été utilisé. La puissance du laser varie de 1,5 à 2,5 kW. Ils ont montré que la préparation de surface avant le traitement laser est importante, dans la mesure où pour des surfaces de rugosité plus faible, la réflexion du faisceau laser incident augmente de manière significative et la profondeur de traitement est réduite de manière significative, comme on peut le voir sur la Figure 19.

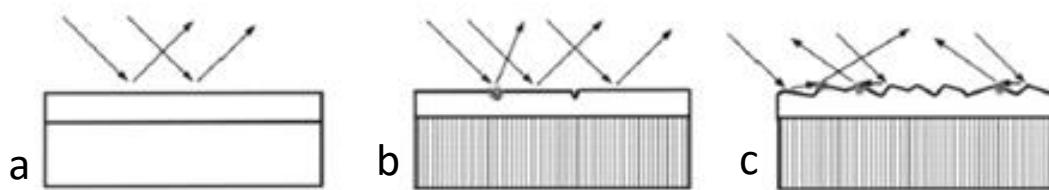


Figure 19 : Représentation schématique des surfaces de revêtement préparées avant traitement laser et les différents modes de réflexion du faisceau laser; surface idéale sans défaut (a), dépôt plasma poli (b) et dépôt plasma 'brut' (c) [90]

Au travers de ces quelques résultats, très récemment décrits dans la bibliographie, il apparait intéressant d'utiliser la technologie laser pour densifier des revêtements essentiellement inorganiques à base d'alumine ou de zircone, yttrée ou non. De nombreux paramètres peuvent être ajustés et adaptés aux applications visées. A ce jour envisager de densifier un revêtement hybride organique-inorganique s'avère être une solution totalement innovante.

4. Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique que de nombreuses voies ont été explorées pour la protection anticorrosion, et dans une moindre mesure anti-usure, des aciers qu'ils soient inoxydables ou ordinaires. Le procédé sol-gel s'avère être le procédé de choix pour l'élaboration de revêtements hybrides organique-inorganiques puisque de nombreux revêtements ont été développés pour protéger les aciers inoxydables et autres métaux passivables. Cependant, leur utilisation sur des matériaux non passifs comme les aciers au carbone ordinaires reste relativement inexplorée si bien qu'aucune publication ne traite de tels revêtements sur l'acier DC04, substrat d'intérêt pour cette thèse.

Parce que la synthèse d'un xérogel nécessite au final peu de réactifs (un alcoxyde et de l'eau) et autorise de nombreux autres additifs, le procédé sol-gel a donné lieu à une grande variété de revêtements hybrides appelés, dans cette étude, « simples », contenant un inhibiteur ou des nanoparticules. Ces revêtements élaborés pour la protection des aciers n'apportent pas une protection suffisante puisque la protection maximale relevée pour des aciers ordinaires revêtus est typiquement de 48 h dans NaCl à 3,5 %. Les revêtements multicouches ont donc été imaginés et décrits pour améliorer cette protection, cependant, à ce jour, il n'existe pas de revêtement présentant une architecture avec un gradient de composition hybride organique-inorganique réalisé dans sa totalité par le procédé sol-gel. D'autre part, la technique de densification laser de revêtement inorganique s'est révélée être une technologie innovante pour densifier la surface de matériaux, technique qui nécessite encore des développements. Elle est à ce jour encore inexploitée sur des substrats revêtus par un hybride organique-inorganique.

5. Vers mes travaux de thèse

Pour rester compétitifs, la demande actuelle des industriels fabricants de pompe s'oriente vers la mise en œuvre de matériaux de moindre coût d'achat, tout en conservant les propriétés recherchées notamment en termes de résistance à la corrosion, à l'abrasion et à l'érosion. Cette alternative consiste à revêtir la surface d'un substrat bas coût, et donc peu performant, tel que l'acier non allié de nuance DC04, pour lui apporter des propriétés physico-chimiques recherchées.

L'étude bibliographique a montré que le procédé sol-gel apportait une solution pour l'élaboration de revêtements anti-corrosion et anti-usure tout en respectant la réglementation REACH qui interdit entre autre l'utilisation de composés CMR tel que le Cr(VI). A partir des travaux décrits, il a donc été entrepris, dans cette thèse, de développer des revêtements hybrides organique-

inorganiques architecturés. L'architecture envisagée est basée sur un gradient de concentration de l'hybride non chargé puis chargé de nanoparticules, idéalement réparties de manière uniforme, contenant un inhibiteur de corrosion. Enfin, les travaux récents décrits dans la bibliographie indiquent qu'il est possible d'envisager la densification d'un revêtement en surface par la technologie laser. Il sera donc entrepris dans cette thèse de densifier un revêtement hybride chargé en nanoparticules de façon à renforcer les propriétés mécaniques mais également barrière à l'environnement. Cette architecture devrait apporter la résistance à la corrosion et la tenue mécanique dans la mesure où le système multicouche allie l'action d'un inhibiteur de corrosion, l'effet barrière d'un hybride organique-inorganique, les propriétés mécaniques apportées par des nanoparticules et la densification de surface. Parce qu'il sera élaboré entièrement par la voie sol-gel, le revêtement architecturé visé, représenté Figure 20, constitue un projet original.

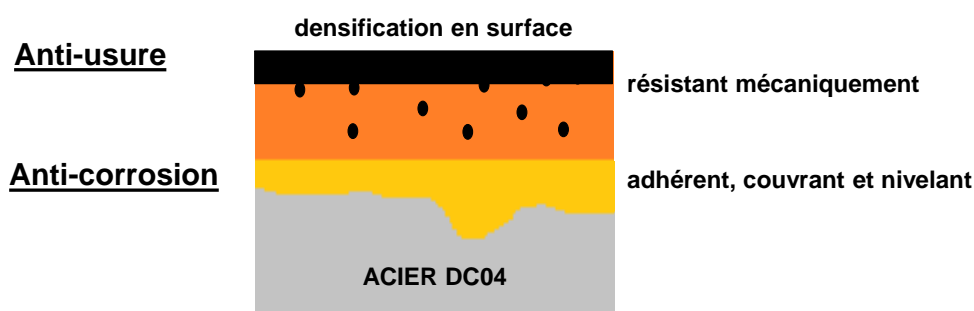


Figure 20 : Représentation schématique du revêtement architecturé multifonctionnel visé dans cette thèse

Dans une première partie de résultat, la faisabilité de réaliser ce type de revêtement sur acier DC04 est évaluée. Partant des résultats prometteurs décrits dans la bibliographie à partir de sols associant le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et un alcoxyde d'aluminium (ASB) en présence de nitrate de cérium comme inhibiteur, une nouvelle formulation est proposée pour la couche primaire. Une couche hybride, basée sur ces mêmes précurseurs, chargée en nanoparticules de zircone est déposée sur la couche primaire pour conduire à l'obtention d'un revêtement d'environ 10 μm . Les paramètres de densification laser (vitesse de balayage, nombre de passages) ont été déterminés. Une méthode d'évaluation des propriétés anticorrosion et anti-usure adaptée à ce revêtement architecturé a été validée.

L'optimisation des différentes couches constitutives du revêtement architecturé est présentée dans la deuxième partie de résultats. Tout d'abord, concernant la couche primaire, l'effet de la concentration en inhibiteur de corrosion, de la concentration en précurseurs et du taux d'hydrolyse a été étudié en estimant les performances anticorrosion des revêtements. Ensuite, concernant la couche épaisse chargée, une étude approfondie sur la méthode et le moment d'incorporation de la poudre de nanoparticules a été menée. Une étude sur le traitement thermique

lors de l'élaboration du revêtement architecturé nanocomposite a également été réalisée. Ainsi, une architecture innovante sur substrat d'acier au carbone a été mise au point.

Chapitre II - Partie expérimentale

1. Elaboration des revêtements

1.1. Formulations des sols de la couche primaire

La formulation du sol de la couche primaire est composée de glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et d'isopropoxyde d'aluminium (AIP). Elle consiste à dissoudre l'AIP (3,6 g, 0,0176 mol) dans 11,25 mL (0,1479 mol) d'isopropanol sous agitation vigoureuse. Le GPTMS (5,94 g, 0,0251 mol) est ensuite ajouté dans la solution alcoolique AIP/isopropanol maintenue sous agitation. Enfin, le nitrate de cérium (1,00 g, 0,0023 mol) est dissous dans de l'eau distillée (25,8 g, 1,43 mol) et cette solution aqueuse est additionnée dans le sol. Le sol est laissé sous agitation 8 h afin de dissoudre l'AIP solide, puis centrifugé à une vitesse de 3000 tours.min⁻¹. Après centrifugation, le sol surnageant est laissé à maturation pendant 16 h au repos à température ambiante. Les sols seront préparés pour un volume final de 46,1 mL. Le rapport $R_{Si/Al}$ passe de 1,4 (théorique) à 1,7 après centrifugation.

Les paramètres caractéristiques de cette formulation, notée S1,7_H11_5.10⁻² (S1,7 pour sol de rapport $R_{Si/Al}$ de 1,7, H11 pour taux d'hydrolyse H de 11 et 5.10⁻² pour $[Ce^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) sont récapitulés ci-dessous :

S1,7_H11_5.10⁻²

- Ratio molaire Si/Al: $R_{Si/Al} = 1,7$
- Taux d'hydrolyse : $H_{H_2O/M(OR)} = 11$
- $[Ce^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Trois autres formulations de sols de taux d'hydrolyse, et/ou de concentrations en cérium différentes ont été élaborées. Pour l'élaboration des sols de taux d'hydrolyse H de 3, la formulation est réalisée selon le protocole précédent avec 9,08 g (0,0445 mol) d'AIP, 14,98 g (0,0634 mol) de GPTMS, 17 g (0,94 mol) d'eau, 1,11 g (0,0025 mol) de nitrate de cérium et 11,25 mL (0,1479 mol) d'isopropanol. Les paramètres caractéristiques de ces formulations sont récapitulés ci-dessous :

S1,7_H11_10⁻²

- $R_{Si/Al} = 1,7$
- $H_{H_2O/M(OR)} = 11$
- $[Ce^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

S1,7_H3_5.10⁻²

- $R_{Si/Al} = 1,7$
- $H_{H_2O/M(OR)} = 3$
- $[Ce^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

S1,7_H3_10⁻²

- $R_{Si/Al} = 1,7$
- $H_{H_2O/M(OR)} = 3$
- $[Ce^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

1.2. Formulations des sols de la couche chargée

1.2.1. Couche chargée non optimisée

a. Matrice hybride

La formulation est réalisée selon le protocole précédent avec 2,4 g (0,0118 mol) d'AIP, 9,52 g (0,0403 mol) de GPTMS, 7,5 mL d'isopropanol (0,0986 mol), et 0,67 g (0,0015 mol) de nitrate de cérium dissous dans de l'eau distillée (6 g, 0,33 mol). En parallèle, le polyéthylène glycol (PEG 35000) (0,61 g, 20 g.L⁻¹) est dissous dans de l'eau distillée (6 g, 0,33 mol). Après 8 h d'agitation, le sol est centrifugé à une vitesse de 3000 tours.min⁻¹. Après centrifugation, la solution de PEG est ajoutée au sol surnageant, le mélange est mis sous agitation 30 minutes puis laissé à maturation pendant 16 h au repos à température ambiante. Les sols seront préparés pour un volume final de 30,7 mL.

Les paramètres caractéristiques de cette formulation sont récapitulés ci-dessous :

S3,4_H4_5.10⁻²

- Ratio molaire Si/Al: $R_{\text{Si/Al}} = 3,4$
- Taux d'hydrolyse : $H_{\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})} = 4$
- $[\text{Ce}^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{PEG 35000}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$

b. Suspension de nanoparticules de zircone de TZO

La poudre de nanoparticules utilisée pour le chargement du sol est une poudre commerciale de zircone non yttrée, TZO. Pour l'élaboration des sols chargés respectivement à 30 % ou 40 %, 13,6 g ou 20,7 g de poudre est introduit dans un mélange eau : isopropanol dans les proportions 1 : 25 en volume. La mise en suspension de la TZO dans le mélange hydroalcoolique se fait par ajout progressif de la poudre, sous agitation vigoureuse. Après 15 minutes d'agitation, la solution est passée aux ultrasons pendant 15 minutes, ces 2 étapes sont répétées 2 fois. La suspension est laissée sous agitation vigoureuse.

c. Formulation des sols pour l'obtention des revêtements architecturés

Le sol et la suspension de nanoparticules ont été préparés en parallèle. A 22h de maturation, 11,4 g de sol S3,4_H4 est incorporé à la suspension hydro-alcoolique de nanoparticules de zircone. Le sol chargé est agité vigoureusement pendant 2 h à température ambiante.

1.2.2. Couche chargée optimisée

a. Matrice hybride

La formulation employée est celle réalisée pour le sol S3,4_H4_5.10⁻², les proportions ont été multipliées par un facteur 1,5. Elle consiste à dissoudre l'AIP (3,6 g, 0,0176 mol) dans 11,25 mL (0,1479 mol) d'isopropanol sous agitation vigoureuse. Le GPTMS (14,28 g, 0,0604 mol) est ensuite ajouté dans la solution alcoolique AIP/isopropanol maintenue sous agitation. Enfin, le nitrate de cérium (1,00 g, 0,0023 mol) est dissous dans de l'eau distillée (9 g, 0,50 mol) et cette solution aqueuse est additionnée dans le sol. Le sol est laissé sous agitation 8 h afin de dissoudre l'AIP solide, puis centrifugé à une vitesse de 3000 tours.min⁻¹. Après centrifugation, le sol surnageant est laissé à maturation pendant 16 h au repos à température ambiante. Le volume d'eau restant de 9 g (0,61 mol) est utilisé pour la mise en suspension des nanoparticules de zircone et la dissolution du PEG. Les paramètres caractéristiques sont rappelés ci-dessous :

S3,4_H4_5.10⁻²

- Ratio molaire Si/Al: $R_{\text{Si/Al}} = 3,4$
- Taux d'hydrolyse : $H_{\text{H}_2\text{O}/\text{M(OR)}} = 4$
- $[\text{Ce}^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

b. Suspension de nanoparticules de zircone de TZ-8Y

La poudre de nanoparticules utilisée pour le chargement du sol est une poudre commerciale de zircone yttrée à 8 % molaire, TZ-8Y. Pour l'élaboration du sol chargé à 30 %, 18,38 g de poudre est introduit dans 11 mL d'eau. La mise en suspension de la TZ-8Y dans l'eau se fait par ajout progressif de la poudre, sous agitation vigoureuse. Après 15 minutes d'agitation, la solution est passée aux ultrasons pendant 15 minutes, ces 2 étapes sont répétées 2 fois. Le PEG (0,92 g, 20 g.L⁻¹) est ajouté à la suspension, laissée sous agitation vigoureuse.

c. Formulation des sols pour l'obtention des revêtements architecturés

Le sol et la suspension de nanoparticules ont été préparés en parallèle. A 8h de maturation du sol, c'est-à-dire après l'étape de centrifugation, la suspension aqueuse de nanoparticules de zircone est incorporée au sol. Le sol chargé est agité vigoureusement pendant 16 h à température ambiante.

2. Mise en œuvre des revêtements et traitements thermiques

2.1. Préparation de surface de l'acier DC04

Pendant le stockage, un matériau métallique est généralement oxydé et couvert d'huiles ou de graisses. Les substrats métalliques sont donc pré-traités avant tout dépôt d'un revêtement. La première étape consiste en un pré-dégraissage aux solvants (acétone) qui contribue à éliminer l'essentiel des polluants organiques puis en un dégraissage chimique réalisé en milieu aqueux consistant à nettoyer le résidu huileux de faible épaisseur. Le dégraissage en 2 étapes a pour vocation d'éliminer les pollutions superficielles et d'assurer la mouillabilité (par rapport à l'eau) de la surface et donc conférer au métal l'hydrophilie requise pour un traitement de surface ultérieur. Une deuxième étape consiste à effectuer un décapage chimique afin d'éliminer la couche d'oxyde superficielle par dissolution et le métal sans que celui-ci ne soit affecté. Cette étape consiste donc à rendre la surface réactive pour permettre une bonne adhérence du revêtement. L'expérience du Cetim a permis de déterminer une préparation de surface adaptée à cet acier au carbone ordinaire et dont le protocole est donné en Figure 21.

Les éprouvettes sont obtenues par découpe à la cisaille d'une tôle de 2000 mm x 1000 mm x 1 mm. Afin de limiter l'oxydation (corrosion généralisée) des tôles lors de la période de stockage, ces dernières sont livrées avec une protection temporaire (huilage). Avant toute application d'un revêtement, une préparation de surface est donc réalisée afin de rendre la surface métallique la plus propre et la plus réactive possible. Trois étapes de préparation de surface sont mises en œuvre. La première étape consiste en un pré-dégraissage solvanté (acétone) qui contribue à éliminer l'essentiel des polluants organiques (huile protectrice). La deuxième étape est un dégraissage chimique réalisé en milieu aqueux alcalin consistant à éliminer les composés organiques résiduels. Ces deux étapes de dégraissage ont pour vocation d'éliminer les pollutions organiques superficielles et donc de conférer une plus grande mouillabilité de la surface vis-à-vis de la solution sol-gel à déposer. Enfin, la troisième étape consiste à effectuer un décapage chimique acide. Ce dernier permet d'éliminer la couche d'oxyde superficielle par dissolution et mettre à nu le métal sans que celui-ci ne soit affecté. Cette étape consiste donc à augmenter la réactivité de la surface vis-à-vis de la solution sol-gel et ainsi améliorer l'adhérence du revêtement.

Ainsi, le protocole décrit ci-après a été appliqué pour la préparation de surface de l'acier DC04.

Pré - dégraissage	Acétone
Dégraissage alcalin	Soude Sodium triphosphate Métasilicate de sodium Dodécylsulfate de sodium
	5 minutes, 60 °C
Rinçage	Eau déminéralisée : aspersion + immersion
Décapage acide	Acide chlorhydrique Hexaméthylène tétramine
	5 minutes, température ambiante
Rinçage	Eau déminéralisée : aspersion + immersion
	Ethanol : aspersion + immersion
Séchage	Air comprimé ou azote

Figure 21 : Protocole de préparation de surface employée sur l'acier DC04

La Figure 22 présente deux micrographies MEB de la microstructure de l'acier DC04, obtenues après les différentes étapes de la préparation de surface. Le substrat révèle une topographie accidentée. Les stries et donc le sens du laminage sont également observés.

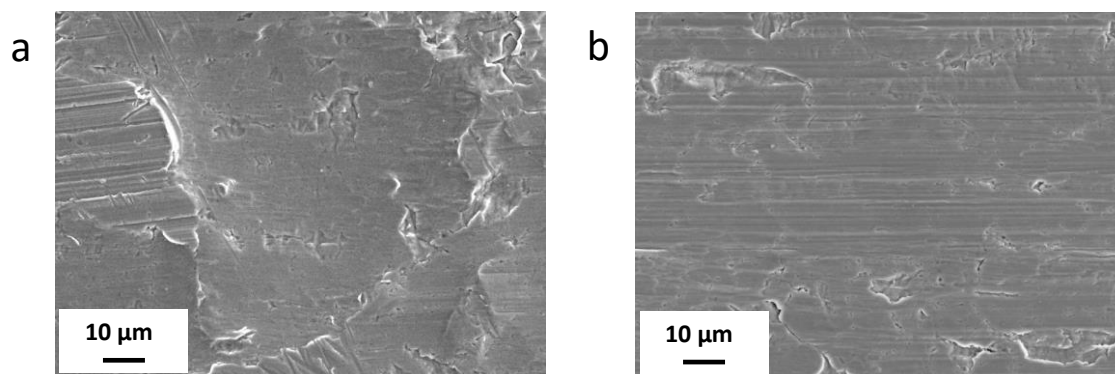


Figure 22 : Micrographies MEB de la surface de l'acier DC04 après dégraissage alcalin (a) et après décapage acide (b)

2.2. Mise en forme des revêtements

Après maturation du sol, les revêtements sont mis en forme par trempage-retrait sur des substrats ayant subi au préalable la préparation de surface. L'appareillage utilisé est un Dip-coater NIMA qui se compose d'un bras motorisé dont la vitesse est contrôlée par un logiciel. Le bras en translation verticale permet de travailler à des vitesses d'immersion et de retrait contrôlées comprises entre 10 et 530 mm.min⁻¹. La durée d'immersion du substrat dans le sol est également modulable. Les dépôts sont réalisés dans une cuve, placée dans une enceinte fermée afin d'éviter toute pollution du sol ou l'évaporation non contrôlée des solvants. Les vitesses de retrait seront de

200 mm.min⁻¹ ou de 400 mm.min⁻¹ selon les formulations utilisées et les épaisseurs souhaitées. L'immersion dans les sols a été fixée à une seconde.

Enfin, les plaques revêtues sont placées dans l'étuve pour initier les étapes de séchage et/ou de traitement thermique. Les revêtements élaborés ont été effectués soit avec le traitement thermique de 30 minutes à 50 °C et 2 h à 110 °C, soit avec le traitement thermique de 30 minutes à 50 °C et 4 h à 150 °C.

Dans le cas des revêtements multicouches, les échantillons sont sortis 15 minutes avant le dépôt ultérieur puis placés dans une étuve pour l'étape de séchage à 50 °C pendant 30 minutes ou de traitement thermique de consolidation entre deux couches.

2.3. Traitement thermique

Le traitement thermique, mis en œuvre pour l'élaboration des revêtements architecturés non optimisés, schématisé sur la Figure 23, est noté TT1. Il est constitué d'un séchage intermédiaire de 50 °C pendant 1 heure entre chaque dépôt et d'un traitement thermique final de 50 °C pendant 30 minutes puis 150 °C pendant 4 h sous air.

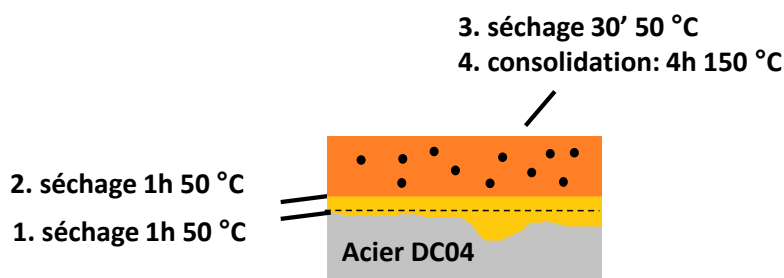


Figure 23 : Représentation schématique du traitement thermique TT1 pour le revêtement architecturé non optimisé

Le traitement thermique TT2 mis en œuvre pour les revêtements optimisés est décrit sur la Figure 24. A la différence de TT1 décrit sur la Figure 23, il comporte un traitement de 4h à 150 °C après l'élaboration de la bicouche primaire. Un deuxième traitement de 4h à 150 °C est réalisé après dépôt de la couche chargée.

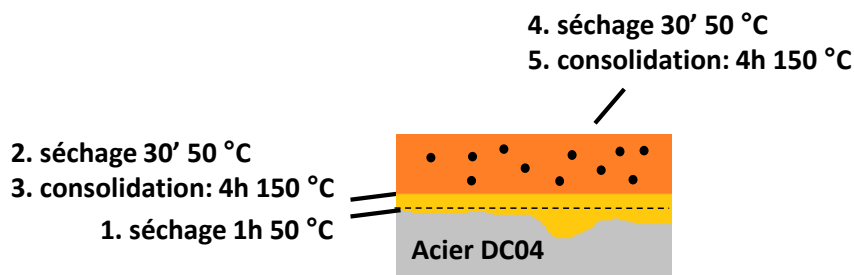


Figure 24 : Représentation schématique du traitement thermique TT2 pour le revêtement architecturé optimisé

3. Techniques de caractérisation

3.1. Analyses physico-chimiques et structurales

3.1.1. Viscosité des sols

Les mesures rhéologiques des sols ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre Rhéomat RM 100. Le sol est versé dans un tube cylindrique dans lequel va s'insérer un cylindre animé d'un mouvement rotatif. Ce système va entraîner le cisaillement du sol permettant de déterminer la viscosité en mPa.s. Les mesures de viscosité sont déterminées en effectuant un balayage de la vitesse de cisaillement entre 644 s^{-1} et 966 s^{-1} . Pour chaque échantillon, un minimum de trois mesures a été effectué.

3.1.2. Analyses thermiques (ATD - ATG)

Les analyses ont été faites à l'aide du dispositif SETARAM (TG-DTA 92). L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière quand elle subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. L'ATD est une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endo- ou exothermiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique par laquelle la variation de masse d'un échantillon, liée à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils au cours d'un cycle thermique, est suivie au cours du temps. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément sur le même appareil.

3.1.3. Diffractions des rayons X

Les diffractogrammes des revêtements de zircone ont été obtenus à l'aide d'un appareil de marque Brucker AXS D4 ENDEAVOR automatisé en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ muni d'un tube de rayons X au cuivre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Les analyses ont été effectuées dans un domaine angulaire de 10 à 100° (2θ). Les diagrammes de diffraction ont été traités avec le logiciel EVA.

3.1.4. Spectroscopie RMN du solide

La spectroscopie RMN est une technique capable de fournir des informations à la fois sur l'aspect structural et sur la dynamique des matériaux. La RMN est à la base une technique d'investigation de l'ordre local autour des noyaux. Elle est basée sur l'interaction entre la composante magnétique d'une radiation électromagnétique et le moment magnétique nucléaire que possèdent certains atomes. Cette technique permet de déterminer les structures tridimensionnelles

mais également les phénomènes dynamiques en solution tant en chimie organique qu'en chimie inorganique, en solution ou à l'état solide.

La technique de rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS) a pour but d'éliminer les contributions anisotropes intervenant dans différentes interactions mesurées par RMN (déplacement chimique, couplage dipolaire et quadripolaire) et qui induisent un élargissement de raie. Ainsi des spectres bien résolus sont obtenus par la diminution voire l'annulation des interactions anisotropes. Les analyses MAS, et Multi-CP MAS ont été entreprises pour quantifier les aires des pics obtenus.

Les spectres RMN MAS ^1H , ^{13}C , ^{27}Al et ^{29}Si ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AvanceIII 400 (9,4 T). Les références des déplacements chimiques sont le tétraméthylsilane (TMS) pour les noyaux ^1H , ^{13}C et ^{29}Si , et une solution de 1 M $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ pour les noyaux ^{27}Al (références externes). Les échantillons ont été placés dans des rotors en zircone de 4 mm. La vitesse de rotation autour de l'angle magique (MAS) a été réglée entre 8 kHz et 12 kHz suivant les cas. Les expériences ont été effectuées à la température ambiante de 21 °C.

Les spectres 1D ^1H , ^{13}C , ^{27}Al et ^{29}Si à simple impulsion ont été enregistrés avec un délai de recyclage de 3 s, 10 s, 0,5 s et 60 s respectivement. La durée des impulsions RF d'excitation a été réglée pour correspondre à des rotations de l'aimantation égale à 30 °. Les spectres ^{13}C obtenus par polarisation croisée (CP) avec le ^1H ont été enregistrés avec un temps de recyclage de 2 s et un temps de contact de 2 ms. Les expériences CP quantitatives sur le ^{29}Si [91] ont été obtenues à l'aide d'un train de 10 périodes de polarisation croisée d'une durée de 1,1 ms séparées par un temps de repolarisation ^1H de 0,9 s. Le temps de recyclage a été fixé à 3s. L'expérience 2D MQMAS triple-quanta pour ^{27}Al a été réalisée avec une séquence à 3 impulsions avec un filtre zéro-quantum, un délai de recyclage de 0,5 s et un échantillonnage de la dimension indirecte synchronisée avec la vitesse de rotation. Les expériences ont été réalisées avec découplage du ^1H pendant l'acquisition (séquence spinal64, $\gamma B_1/2\pi=83,3$ kHz).

Le pourcentage de chaque espèce T^i présente dans l'échantillon peut être obtenu par déconvolution des spectres à l'aide du logiciel DMfit [92].

3.2. Caractérisations morphologiques des revêtements

3.2.1. Analyse topographique

L'analyse topographique a été réalisée à l'aide d'un rugosimètre interférométrique en lumière blanche de marque ZYGO. Cet appareil optique est un microscope interférentiel, il permet des mesures de surfaces de quelques dizaines de μm^2 à plusieurs mm^2 . Pour mesurer l'amplitude du

relief, des franges d'interférences générées par un faisceau de lumière blanche sont enregistrées, auxquelles correspondent des images (x,y) en franges d'interférences. Grâce à un traitement de l'image et un programme de calcul piloté par le logiciel MetroPRO, il est possible d'extraire du relevé topographique des paramètres géométriques et statistiques caractéristiques de la surface mesurée. Les paramètres auxquels nous nous intéresserons sont les suivants :

- R_a : rugosité moyenne arithmétique : moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts du profil par rapport à la ligne moyenne du profil de rugosité

- R_t : rugosité totale : différence entre la hauteur de la saillie la plus haute et la profondeur de la vallée la plus profonde

Les mesures de rugosités moyennes des substrats et des revêtements ont également été effectuées au CETIM à l'aide d'un rugosimètre mécanique (Mitutoyo SJ-400).

3.2.2. Microscopie optique et analyse d'images

La morphologie de l'échantillon a été observée par microscopie optique. L'appareil utilisé est le microscope optique 3D VHX 1000 de Keyence. En microscopie 3D, il est possible de voir des images en trois dimensions par analyse des plans de l'échantillon et reconstitution de la forme tridimensionnelle de sa structure.

3.2.3. Microscopie électronique à balayage

Pour les mesures d'épaisseur et les observations de surface avec un angle d'inclinaison, les échantillons ont été préparés de deux manières différentes. Soit par enrobage dans une résine époxy qui, après durcissement, a été polie avec différents grades et feutres, soit par fracture cryogénique dans l'azote liquide.

La morphologie des échantillons en surface et en coupe, ainsi que leur composition chimique, ont été observées par microscopie électronique à balayage sur un appareil MEB JEOL JSM-6400 et JEOL JSM-6510LV. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Avant l'observation, les échantillons sont métallisés par pulvérisation cathodique de platine, d'argent ou d'or afin de les rendre conducteur. Les interactions électron-matière conduisant à des effets d'accumulation de charges à la surface, rendre conducteur l'échantillon a pour but de les évacuer vers la masse.

Un microscope à balayage environnemental de type FEI-Philips XL30 a été utilisé afin d'observer les échantillons préparés par cryofracture. Ce mode de microscopie électronique à

balayage permet d'étudier des échantillons non-conducteurs généralement sans préparation préalable, conservant ainsi un état plus naturel. La différence essentielle avec la microscopie électronique conventionnelle est la présence d'un gaz (généralement de la vapeur d'eau) dans la chambre à échantillon du microscope, ce qui permet d'éviter les contraintes sous vide.

Des analyses ont également été réalisées sur un MEB-FEG à effet de champs de type JEOL JSM-6700F-EDS pour visualiser la microstructure de certains échantillons et des NP à plus fort grossissement. Le phénomène d'effet de champ résultant d'un champ électrique appliqué à proximité de la zone observée est utilisé afin d'améliorer les caractéristiques (densité de courant, grossissement, résolution) accessibles sur un MEB classique. Par ce phénomène, la résolution spatiale de la sonde est accrue, ce qui permet d'améliorer la qualité d'image.

3.2.4. Microscopie électronique à transmission

Les clichés sont obtenus sur un JEOL JSM 2100F-EDS. Une grille recouverte de carbone amorphe est plongée dans la suspension aqueuse de nanoparticules de zircone de poudre commerciale de TZ-8Y et est laissée sécher à 40 °C à l'étuve.

3.3. Analyse chimique de la surface

3.3.1. Spectrométrie d'émission optique

Une analyse chimique de la surface de l'échantillon a été faite au CETIM par spectrométrie d'émission optique (Instrument ARL 4460).

3.3.2. Spectroscopie XPS

La spectroscopie par photoélectrons X (XPS) est basée sur l'effet photoélectronique. Le principe réside dans l'interaction entre un rayon de photons X monoénergétique et l'extrême surface d'un matériau (Figure 25). Ce bombardement photonique entraîne l'excitation des électrons des éléments constituant le matériau, et génère ainsi d'autres électrons, appelés photoélectrons. Etant donné que l'énergie de liaison varie avec la nature, l'environnement chimique et l'énergie d'oxydation de l'atome émetteur ; l'analyse spectrale de l'émission photoélectronique constitue une analyse permettant de détecter la nature chimique et le degré d'oxydation des éléments présents en extrême surface d'un matériau.

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha. La sensibilité de détection de cette technique est de l'ordre de 0,1 % atomique. La profondeur d'analyse est de quelques nanomètres.

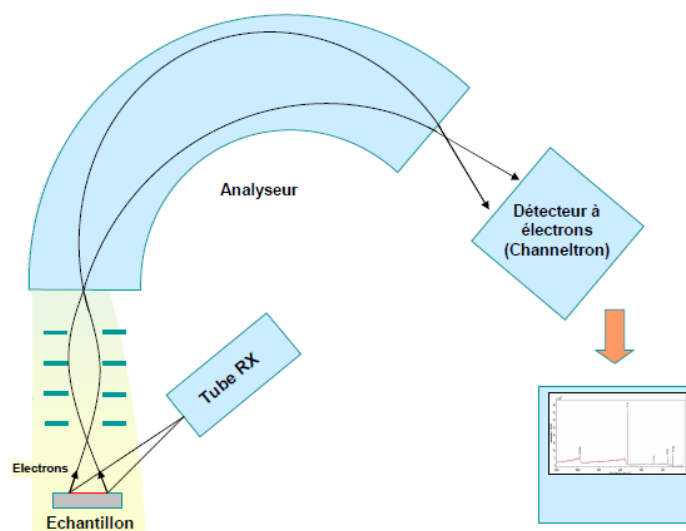


Figure 25 : Schéma du principe de mesure XPS

3.3.3. Microanalyse X

La microanalyse X pour quantifier les différents éléments chimiques présents dans le revêtement a été réalisée à l'aide d'une microsonde de Castaing CAMECA SX Five. Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons. Les électrons incidents vont ioniser les atomes du matériau analysé, le retour de l'atome à l'état initial s'accompagne de l'émission d'un photon X d'énergie et de longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur.

Ces photons X sont ensuite séparés par diffraction sur un cristal monochromateur selon la loi de Bragg puis analysés par un détecteur à dispersion de longueur d'onde (WDS Wavelength Dispersive Spectroscopy).

La quantification d'un élément s'effectue par comparaison de l'intensité de la raie par rapport à l'intensité de cette même raie dans un échantillon de concentration connue (référence). Les conditions d'analyse au cours de cette étude sont les suivantes : tension d'accélération de 15 keV, intensité du courant de 100 nA et pour chaque élément un temps d'acquisition de 60 s pour le pic caractéristique et de 20 s pour le rayonnement de fond continu.

3.4. Mesure d'hydrophobicité

Les résultats de mouillabilité sont une bonne indication de l'efficacité de la préparation de surface. Le caractère mouillant définit la capacité du liquide à s'étaler ou non sur le substrat, il définit alors l'affinité chimique que le liquide aura pour le substrat. Pour s'assurer de la mouillabilité d'un solide par un liquide, il suffit de mesurer à l'aide d'un goniomètre, l'angle θ que fait la tangente à la

goutte d'eau avec la surface. L'appareil utilisé pour effectuer les mesures de mouillabilité est un goniomètre Digidrop Fast 60 de GBX Scientific Instruments. Le goniomètre est un dispositif optique servant à déterminer la mouillabilité du substrat vis-à-vis des liquides déposés, par mesures d'angles de contact. Une micro-seringue permet de déposer de manière reproductible une goutte de liquide de volume calibré (2,5 μL). Le profil de chaque goutte est photographié à l'aide du logiciel Windrop. La mesure de l'angle θ est effectuée manuellement par l'expérimentateur qui définit les 3 sommets d'un triangle inscrit. Ensuite, la valeur de l'angle θ est déduite géométriquement par le logiciel. Les mesures de mouillabilité ont été effectuées au centre de l'échantillon. Pour un angle $0 < \theta < 90^\circ$, la surface est dite mouillante, si $90 > \theta > 180^\circ$, elle est dite non mouillante (Figure 26).

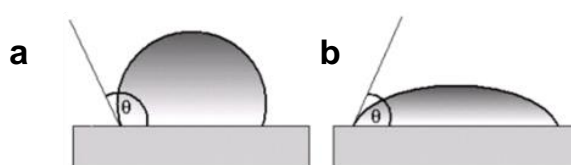


Figure 26 : Schéma de mesure de l'angle de goutte (a) $\theta > 90^\circ$, (b) $\theta < 90^\circ$

3.5. Caractérisations mécaniques

3.5.1. Nanorayage

Les essais de nanorayage, ou nanosclérométrie, sont réalisés à l'aide d'un Nano Scratch Tester de la marque CSM Instruments. Cet instrument est dédié à la caractérisation des propriétés de résistance à la rayure, notamment sur films minces et revêtements, telles que les propriétés de déformation, de fracturation ou d'adhésion des matériaux. L'appareil de nanorayage peut être utilisé sur tout type de revêtements organiques et inorganiques, de dureté faible ou importante. Le principe de ces essais consiste à appliquer une force normale croissante sur un indenteur en diamant, ici un indenteur sphéro-cônique et à lui imposer un déplacement latéral à vitesse constante. La Figure 27 schématise un essai de nanorayage.

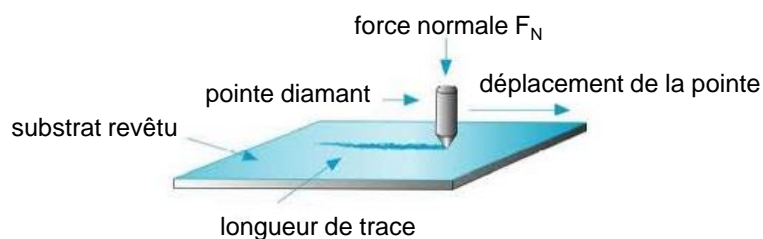


Figure 27 : Schéma de l'essai de nanorayage

Après l'essai, les différents paramètres enregistrés permettent de visualiser au cours de la rayure les courbes de l'évolution de la force normale, de la profondeur de pénétration sous charge, de la profondeur de pénétration résiduelle et de la force tangentielle, en fonction de la position dans la rayure. Lors de l'exploitation des résultats, nous déterminons trois Charges Critiques (CC, exprimées ici en mN) pour lesquelles apparaissent des phénomènes caractéristiques de l'endommagement et de l'adhérence du revêtement. Pour les tests, la charge normale est comprise entre 0,3 et 150 mN avec une vitesse de déplacement de 1 mm.min^{-1} .

- CC_0 : charge de début de déformation plastique du revêtement
- CC_1 : charge de début de rupture fragile du revêtement caractérisée par l'apparition de fissuration interfaciale
- CC_2 : charge de début de délamination caractérisée par l'apparition d'écailles

3.5.2. Nanoindentation

La technique de nanoindentation consiste à enfoncer la pointe d'un indenteur de géométrie bien définie sur la surface de l'échantillon en appliquant une charge croissante normalement à la surface de l'échantillon, qui correspond à l'étape de charge. Lorsque la force normale atteint la valeur maximale paramétrée, celle-ci est réduite, après un éventuel palier, c'est la décharge. Elle s'effectue jusqu'à l'obtention d'une relaxation partielle ou totale du matériau, laissant ou non une empreinte rémanente à la surface.

La mesure de la profondeur de pénétration se fait de manière directe par le biais de capteurs de déplacement qui, à tout moment de l'analyse, permettent de contrôler la position relative de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon. A la différence de la macro-indentation et de la micro-indentation, la mesure se fait de manière indirecte via l'empreinte rémanente qui permet de remonter à la profondeur de pénétration.

Pour chaque cycle de charge et décharge, la force appliquée peut être analysée en fonction de la profondeur de l'indenteur correspondante (Figure 28). Les courbes résultantes fournissent les données spécifiques et des modèles sont appliqués afin de déterminer des valeurs caractéristiques du matériau, telles que la raideur de contact, l'aire de contact, la dureté et le module élastique. Le modèle utilisé dans ces travaux est celui d'Oliver & Pharr qui décrit la partie supérieure de la courbe de décharge [93]. L'indenteur base triangulaire que nous avons utilisé est un indenteur de type Berkovich modifié, pyramidal.

Les tests de nanoindentation ont été réalisés en appliquant une charge maximale de $150 \text{ }\mu\text{N}$ avec des vitesses de charge et décharge égales à $300 \text{ }\mu\text{N.min}^{-1}$, en respectant un temps de palier de 30 à 120 secondes pour évaluer le fluage de l'échantillon avant la décharge.

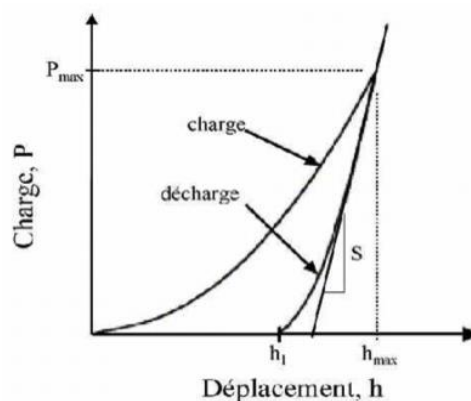


Figure 28 : Courbe d'indentation obtenue après une charge et une décharge

4. Résistance à la corrosion

4.1. Test de tenue en immersion

Le test de tenue en immersion consiste à immerger des éprouvettes de 70 mm × 35 mm × 1 mm revêtues ou non dans une solution corrosive qui peut être de différentes natures (eau industrielle, eau potable, eau de mer, soude, acide par exemple), à température ambiante ou plus élevée pour des conditions plus drastiques de test. Dans le cas d'échantillons revêtus, les éprouvettes sont épargnées afin de s'affranchir de zones non revêtues ou présentant des effets de bord. Une surface bien définie est donc testée. Le comportement en corrosion des échantillons est suivi au cours du temps (à 24 h, 48 h, ... d'immersion) et par des observations microscopiques ou bien par contrôle visuel de la surface.

Le Tableau 7 donne les résultats des analyses du contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation de Toulouse à la date du 25/09/2015.

Paramètres	Valeur	Référence de qualité
Conductivité à 25 °C	249 $\mu\text{S}/\text{cm}$	≥ 200 et ≤ 1100 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH	7,9 unité pH	$\geq 6,5$ et ≤ 9 unité pH
Chlore libre (Cl_2) ⁽¹⁾	0,41 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-
Chlore total (Cl_2) ⁽¹⁾	0,45 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-

Tableau 7 : Valeurs de conductivité et de pH de l'eau de Toulouse [94]

(1) Analyse réalisée sur le terrain

Les valeurs de conductivité et de concentration en chlore dans l'eau de ville fluctuent selon le jour d'analyse.

4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'appareillage utilisé lors de l'étude est un potentiostat PAR 273 et un analyseur réponse en fréquence Solartron 1255 avec une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non destructive. Lorsque le métal protégé ou non, est plongé dans la solution corrosive et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel libre est imposé au système, le potentiel s'écrit alors $E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$, un courant sinusoïdal résultant $I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi)$ est alors mesuré.

ΔE et ΔI représentent les amplitudes des signaux, E_0 et I_0 les composantes stationnaires, ω la pulsation du signal et enfin ϕ l'angle de déphasage.

L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport E/I :

$$Z(\omega) = E / I = |Z| \exp(j \phi)$$

L'impédance est un nombre complexe (1) avec une partie réelle Z_r , et une partie imaginaire Z_j , caractérisé par son module (2) et sa phase (3).

$$(1) Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega)$$

$$(2) |Z| = (Z_r^2 + Z_j^2)^{1/2}$$

$$(3) \phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r$$

Dans cette étude, toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion E_{corr} d'une amplitude de 20 mV avec 5 points par décade après 300 s de stabilisation du système.

La représentation de Bode (Figure 29) est une représentation des données d'impédance électrochimique. Elle s'obtient en traçant le module de l'impédance et l'angle de déphasage en fonction de la fréquence. Ces diagrammes permettent de déterminer des constantes de temps caractéristiques de différents phénomènes (charge, diffusion...) se produisant aux interfaces substrat / revêtement et revêtement / électrolyte.

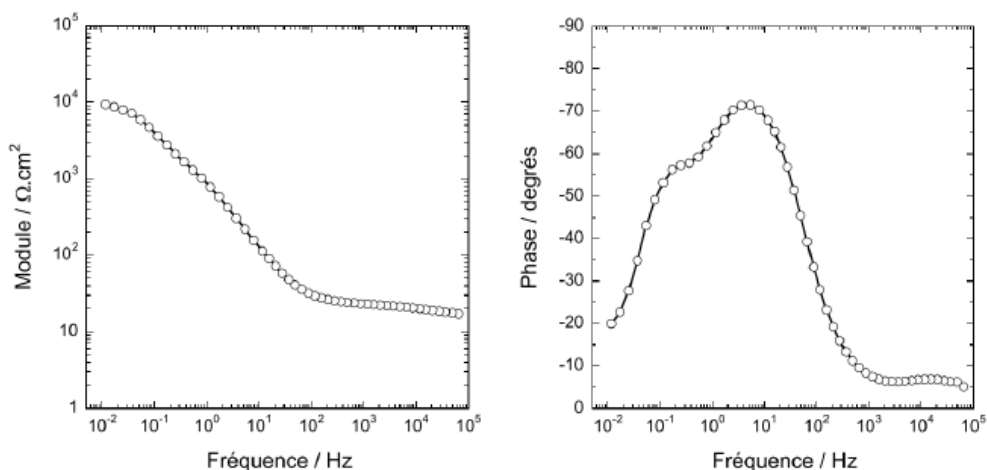


Figure 29 : Représentation de Bode d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures relatives à la SIE ont été effectuées avant test, c'est-à-dire à 0 cycle, puis à 100 et 1000 cycles d'abrasion. Une contre-électrode de platine et une électrode d'Ag / AgCl (+207 mV vs SHE) de référence ont été utilisées. L'électrolyte est une solution aqueuse à 0,3 % de Na_2SO_4 . Chaque expérience a été réalisée trois fois et était reproductible.

5. Résistance à l'usure

Les tests d'abrasion ont été effectués en utilisant un abrasimètre Taber 5135, donné en Figure 30. Il est composé de meules abrasives de plusieurs types selon les matériaux testés. Les meules CS10 ou CS17 par exemple, sont respectivement utilisées pour une usure moyenne (sur revêtement, textile, papier,...) ou pour une usure plus sévère (sur céramiques, plastiques, émaux, par exemple). La charge appliquée varie de 250, 500 ou 1000 g. La résistance à l'abrasion est exprimée en terme de perte de masse ou de volume de l'échantillon ou en terme de nombres de tours nécessaires à l'apparition d'une dégradation spécifiée (variation d'épaisseur, de masse, de volume, de diffusion lumineuse).

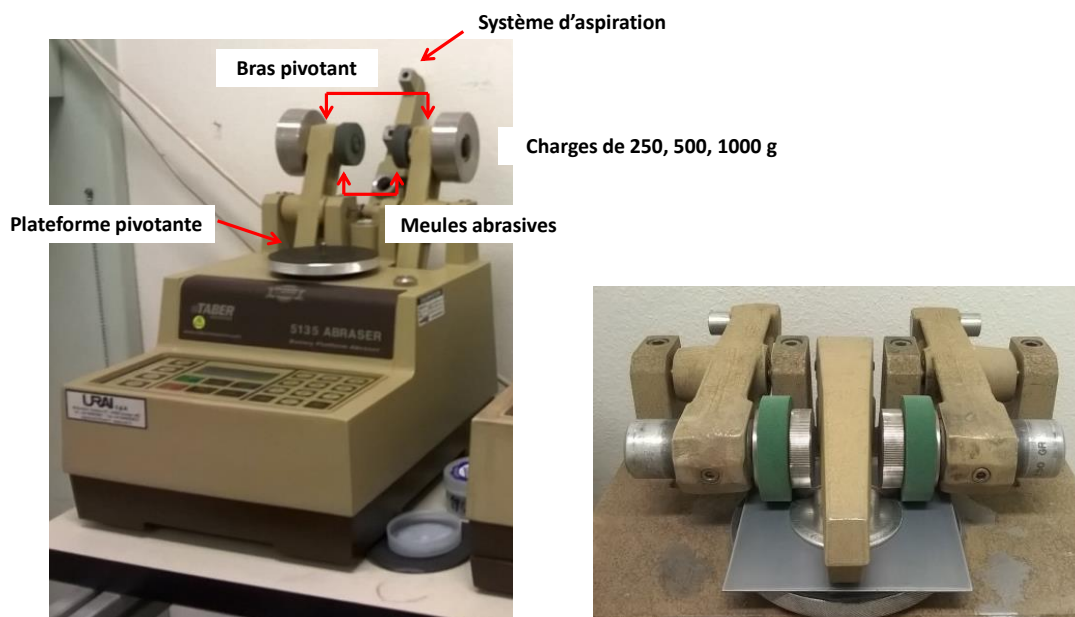


Figure 30 : Appareillage Taber- norme ASTM D4060

Les échantillons sont montés sur un plateau rotatif et soumis au frottement de deux meules abrasives. Les meules produisent des marques d'abrasion en arcs de cercle représentées en pointillés sur la Figure 31. Cette technique permet de révéler la résistance à l'abrasion suivant tous les angles d'attaque.

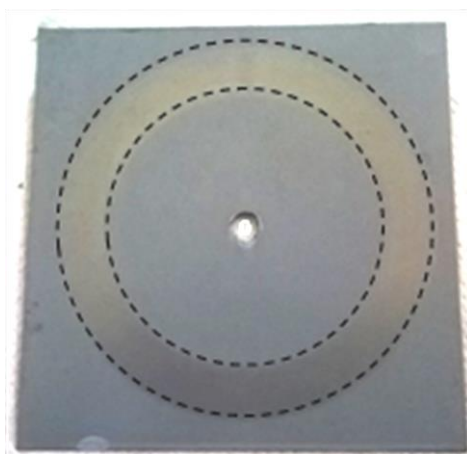


Figure 31 : Echantillon après 1000 cycles d'abrasion Taber [77]

Les tests ont été réalisés sur des éprouvettes de 100 mm x 100 mm x 1 mm, l'abrasimètre étant muni de meules abrasives CS10 et d'une charge appliquée de 250 g. Les échantillons étant de faible épaisseur, la résistance à l'abrasion est exprimée en terme de nombres de tours égal à 1000 cycles et non en terme de perte de masse ou de volume. Après chaque étape des cycles d'abrasion, les roues ont été nettoyées à l'aide d'un disque abrasif de SiC et à l'air comprimé. Une cellule électrochimique mobile (Figure 32) a permis d'étudier la réponse électrochimique du système de

protection après chaque cycle d'abrasion. La zone testée (environ $37,5 \text{ cm}^2$) inclut toute la zone abrasée qui consiste en un anneau d'environ 1 cm de diamètre. Après chaque mesure SIE, la cellule est enlevée et l'échantillon est traité pendant 10 min à 45°C afin d'éviter l'influence possible de l'absorption d'eau puis laissé 10 min à température ambiante. Enfin, l'échantillon subit une nouvelle étape d'abrasion.

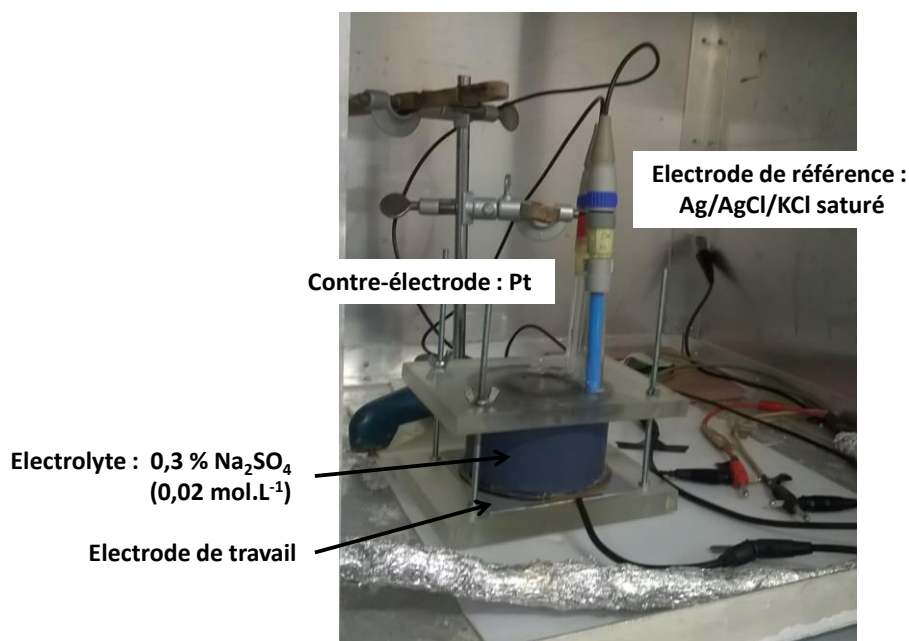


Figure 32 : Cellule électrochimique mobile

6. Technique de densification laser

Le laser employé est un laser à diodes 980 nm de laserline avec une optique spécifique permettant d'obtenir une ligne laser et un profil top hat où la répartition de l'intensité lumineuse est identique tout au long de la ligne (Figure 33).

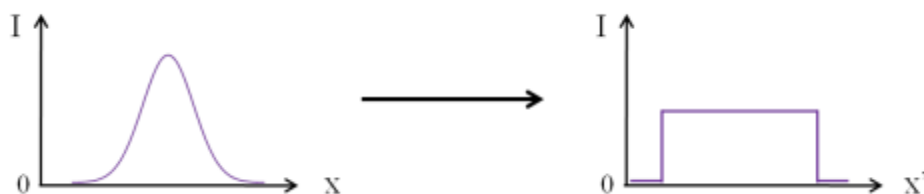


Figure 33 : Principe de mise en forme idéale du faisceau : obtenir un faisceau carré à partir d'un faisceau Gaussien

LASER est l'acronyme de l'expression anglaise *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, qui signifie « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement ». Un laser est donc un amplificateur de lumière.

La lumière du laser possède une longueur d'onde très précise qui peut aller de l'ultraviolet à l'infrarouge. Un laser est constitué d'une cavité contenant de la matière, sous forme solide, liquide ou gazeuse. L'excitation du milieu a pour effet de porter les atomes de ce milieu à des niveaux d'énergie plus élevés. En se désexcitant, les atomes émettent des photons de même énergie et de même direction que les photons incidents. Lorsque ce photon entre en collision avec un autre atome excité, il provoque (stimule) la libération d'un photon qui sera semblable au photon incident. Une émission stimulée de photons se produit (Figure 34). Cette réaction en cascade conduit à l'émission d'un très grand nombre de photons identiques. Deux miroirs, dont l'un semi-réfléchissant, situés aux extrémités du laser, se renvoient les photons par réflexions successives amplifiant le phénomène d'émission stimulée. Il se forme un faisceau lumineux monochromatique, directif et cohérent : le faisceau laser.

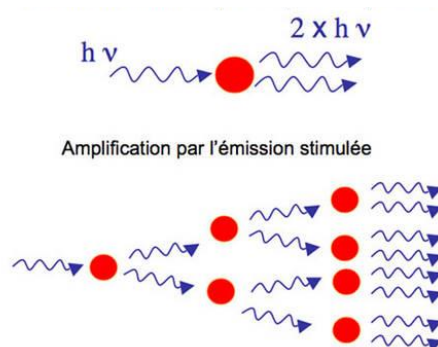


Figure 34 : Amplification de photons. Les points rouges représentent les atomes excités

Les lasers sont classés par catégorie en fonction de la nature du milieu excité. On trouve les lasers à solide (lasers Nd : YAG), les lasers à gaz, (lasers hélium – néon, lasers à ions argon et les lasers au dioxyde de carbone CO_2), les lasers à fibre, les lasers excimer, ...

Pour une même puissance (en W) envoyée par le laser, la densité de puissance, qui correspond à la puissance par unité de surface (en $\text{W} \cdot \text{mm}^{-2}$) sera plus faible si le faisceau est très large, et plus élevé si le faisceau est plus petit. La valeur de la densité de puissance, est le facteur central dans l'interaction entre la matière et le faisceau laser (gravure sur métal, verre ...)

$$dP = \frac{P_{\text{laser}}}{S_{\text{spot}}} \text{ exprimée en } (\text{W} \cdot \text{mm}^{-2})$$

La densité d'énergie du faisceau est fonction de la puissance du laser (W) et inversement proportionnel à la vitesse de balayage ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) et à la taille du faisceau (mm^2).

$$\mathbf{dE} = \frac{\mathbf{E\ laser}}{\mathbf{S\ spot}} = \frac{\mathbf{P\ laser \times t}}{\mathbf{S\ spot}} \text{ exprimée en (J.mm}^{-2}\text{)}$$

La densité de puissance est indépendante de la vitesse de balayage, alors que la densité d'énergie la prend en compte.

Chapitre III - Faisabilité d'un revêtement architecturé élaboré par voie sol-gel sur acier non allié

Compte tenu du cahier des charges, l'objectif visé dans ces travaux est d'égaliser les performances de l'acier DC04 revêtu d'une protection actuelle commerciale, à savoir une peinture d'une épaisseur supérieure à 450 μm . Plus précisément, les propriétés des revêtements recherchées seront telles qu'une tenue en corrosion de 1000 heures est requise pour les éprouvettes en immersion dans l'eau de ville à 60 °C, la composition de cette eau et la température rendant le milieu suffisamment sévère.

La protection apportée par le revêtement devra être à la fois adhérente au substrat, constituer une barrière vis-à-vis des fluides transportés et résistante d'un point de vue mécanique à l'agression de particules solides présentes dans les fluides. En tenant compte du cahier des charges et de l'analyse bibliographique présentée au chapitre I, le revêtement sera composé de plusieurs couches de composition chimique adaptée, et donc de propriétés différentes, avec notamment une densification accrue en extrême surface de façon à améliorer sa dureté et donc sa résistance à l'érosion et abrasion.

Les parties qui composent ce chapitre ont pour but d'exposer le développement d'un revêtement architectural multifonctionnel issu de la voie sol-gel pour la protection contre la corrosion et l'usure du substrat DC04. Le revêtement architectural, schématisé sur la Figure 35, sera composé d'une couche primaire aux propriétés anticorrosion, d'une couche épaisse chargée ayant pour fonction de protéger le matériau de l'usure et enfin les propriétés du matériau multifonctionnel pourront être renforcées par une densification du revêtement en extrême surface.

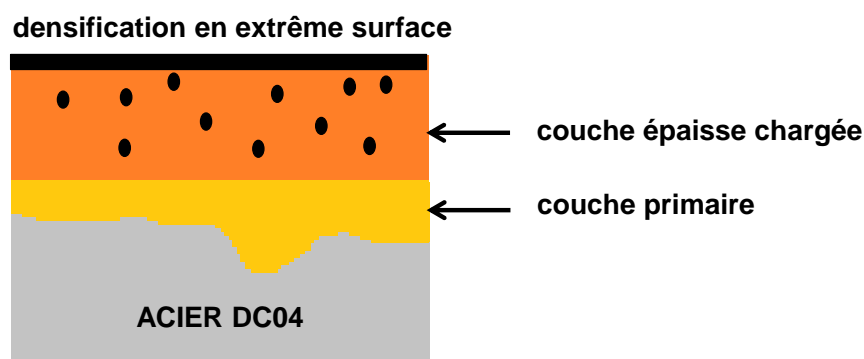


Figure 35 : Représentation schématique du revêtement architectural multifonctionnel visé

Dans une première partie de ce chapitre, le substrat sera caractérisé du point de vue morphologique et de sa composition chimique. Ensuite il sera démontré la faisabilité du revêtement architectural en développant l'élaboration de la couche primaire puis de la couche épaisse chargée. La densification par laser de l'extrême surface du revêtement architectural sera prouvée. Enfin une

dernière partie sera consacrée à la mise au point d'une méthode de caractérisation adaptée à des revêtements architecturés afin d'évaluer l'influence de l'usure sur les propriétés anticorrosion.

1. Matériau de l'étude : acier DC04

1.1. Analyses chimiques, morphologiques, structurales

Le substrat utilisé est un acier non allié de nuance DC04. Selon la norme NF EN 10130, les lettres DC indiquent que le produit est laminé à froid et mis en forme par formage à froid, les chiffres 04 indiquent que la teneur en carbone est d'environ 0,04 %. Les échantillons se présentent sous forme d'éprouvettes planes de dimensions 70 mm × 35 mm × 1 mm ou 100 mm × 100 mm × 1 mm selon les caractérisations réalisées.

La composition de cet acier obtenue par spectrométrie d'émission optique est donnée dans le Tableau 8. Les éléments manganèse, chrome, phosphore, soufre et cuivre sont des impuretés contenues dans cet acier. Des observations à la microsonde électronique ont permis de montrer l'homogénéité de la composition chimique du substrat d'acier DC04. L'analyse des éléments à l'état de trace est rendue possible dans des conditions particulières d'observation (tension accélération : 15 keV, courant : 100 nA). La surface analysée est constituée d'une grille de 180 µm × 180 µm, représentée en Figure 36.

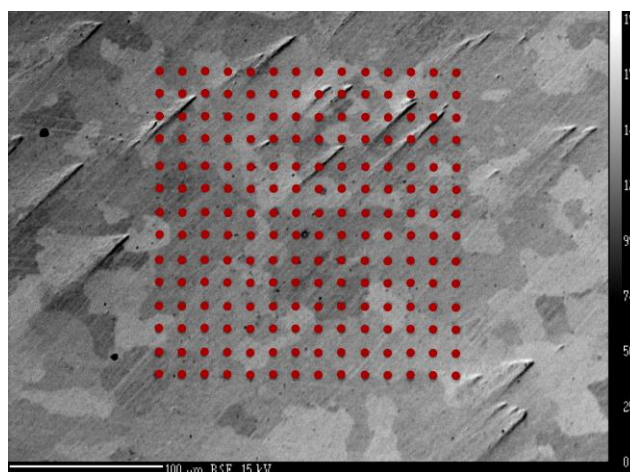


Figure 36 : Micrographie MEB de la surface de l'acier DC04 et représentation de la grille d'analyse en superposition

La grille d'analyse est composée de 196 pointés, chaque pointé correspond à une analyse chimique en éléments. Les valeurs obtenues suite à l'analyse de chaque élément sont du même ordre de grandeur. La moyenne des concentrations sur ces 196 pointés est répertoriée dans le Tableau 8, regroupant la composition chimique obtenue par deux techniques d'analyse.

	Elément %	C	Mn	Cr	P	S	Cu
Analyses	Spectrométrie d'émission optique	0,047	0,26	0,016	0,014	0,010	0,022
	Microsonde électronique	-	0,27	0,018	0,010	0,011	0,030

Tableau 8 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier DC04 obtenue par spectrométrie d'émission optique et par microsonde électronique

La teneur en carbone n'a pas pu être mesurée par microsonde électronique, car celle-ci est en dessous de la limite de détection. Les teneurs obtenues par les deux techniques d'analyse élémentaire sont les mêmes, aux incertitudes près, pour tous les éléments.

Les observations au microscope électronique à balayage du substrat après attaque métallographique (Nital : 2 ml HNO₃ 65% dans 100 ml EtOH) sont présentées sur la Figure 37. Les différences de contraste (Figure 37a) et de topographie (Figure 37b) observées sont dues à l'orientation des grains du substrat. L'attaque révèle une microstructure ferritique avec la présence d'îlots en surface de l'acier identifiés comme étant des piqûres de corrosion liées à l'attaque au Nital. Une analyse par cartographie X de l'élément oxygène donnée en Figure 38 confirme la présence d'oxydes et donc de corrosion en surface de l'acier. Ces observations montrent que l'acier DC04 est très sensible à la corrosion.

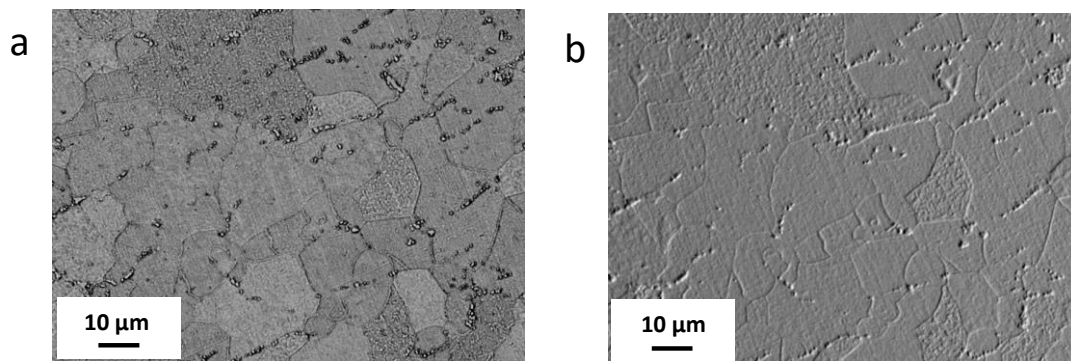


Figure 37 : Micrographies MEB de la morphologie de surface de l'acier DC04 après attaque métallographique : contraste (a) et topographie (b)

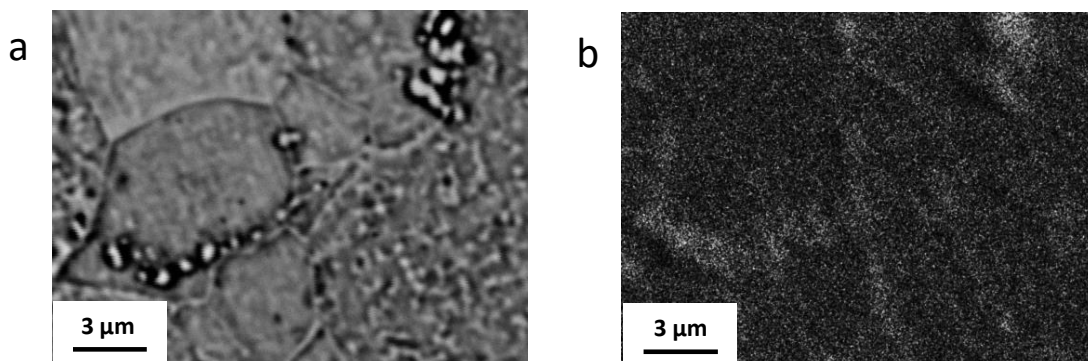


Figure 38 : Micrographie MEB de la surface de l'acier DC04 (a) et cartographie X de l'élément oxygène correspondante (b)

1.2. Préparation de surface

Les substrats métalliques sont pré-traités avant tout dépôt d'un revêtement. La préparation de surface est constituée de trois étapes : un pré-dégraissage à l'acétone, suivi d'un dégraissage alcalin puis d'un décapage acide. Le contrôle de l'état de la surface est effectué après la préparation de surface. Après chacune de ces étapes, la composition chimique et la mouillabilité sont respectivement déterminées par analyse XPS et mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide.

La Figure 39 présente le diffractogramme issu de l'analyse des rayons X de l'acier après préparation de surface. Les pics correspondants aux raies de diffraction du fer α ont pu être indexés dans le système cubique faces centrées en accord avec la fiche JCPDS n° 03-065-4899.

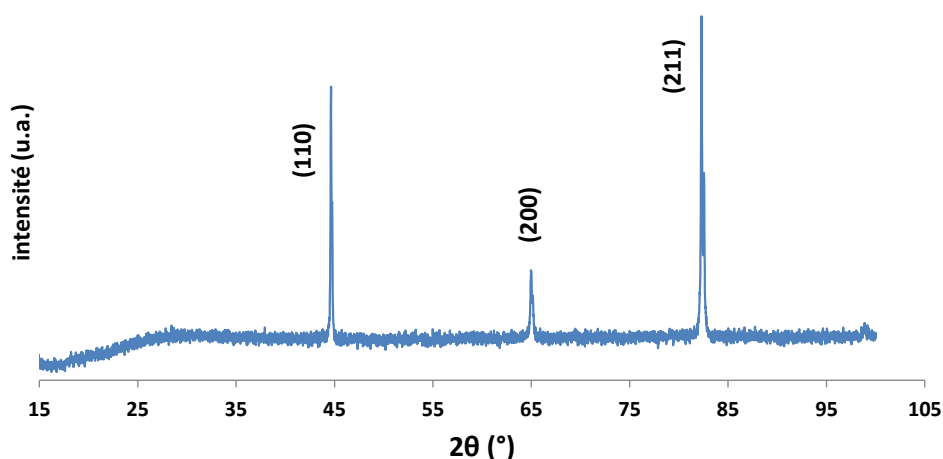


Figure 39 : Diffractogramme issu de l'analyse réalisée par diffraction des rayons X de la surface de l'acier après préparation de surface

L'efficacité de la préparation de surface a pu être mise en évidence par analyses XPS. Les différentes étapes de pré-dégraissage, dégraissage alcalin puis décapage acide ont fait l'objet d'une analyse de la composition chimique de la surface en éléments d'addition de l'acier. Il en ressort qu'outre la présence des éléments Fe, C et O, les éléments Si, Mn et Zn sont présents après pré-dégraissage et dégraissage alcalin (Tableau 9).

Elément	Pré-dégraissage	Dégraissage alcalin	Décapage acide
Fe 2p _{3/2}	3,0	8,6	13,3
C1s	68,8	45,4	52,8
O1s	22,1	41,1	34,0
Si2p	3,0	2,9	-
Mn 2p _{3/2}	0,5	1,6	-
Zn 2p _{3/2}	0,1	0,5	-

Tableau 9 : Composition chimique en pourcentage atomique de la surface de l'acier DC04 après les différentes étapes de la préparation de surface

La concentration des éléments Mn et Zn, présents en surface de l'acier, augmente après dégraissage alcalin mais ne sont plus présents après le décapage. Cela indique qu'ils ont été totalement éliminés. Concernant l'élément Si, issu de la couche d'huile, sa concentration a sensiblement diminué après dégraissage alcalin et est éliminé après décapage. Ces résultats d'analyse de la composition chimique de la surface de l'acier montrent l'efficacité de la préparation de surface qui permet d'éliminer tous les éléments potentiellement néfastes à l'adhérence du sol. La teneur élevée en carbone après décapage acide soulève plusieurs hypothèses à vérifier et qui sont : la présence de résidus de l'inhibiteur de corrosion HMTA, présent dans un bain de la préparation de surface, ou bien encore des traces dues à la manipulation des éprouvettes.

Le dosage de l'élément métallique fer par XPS a permis d'identifier les oxydes et hydroxydes associés. Les graphiques présentés sur la Figure 40 sont des grandissements des spectres XPS du fer aux différentes étapes de la préparation de surface. Après déconvolution, le fer, à l'état métallique, mais aussi $\text{FeO}(\text{OH})$ et les différents oxydes Fe_2O_3 , FeO et Fe_3O_4 sont identifiés. Le Tableau 10 indique le pourcentage atomique du fer métallique et des oxydes ou hydroxydes, présents en surface après les étapes de dégraissage et de décapage. La préparation de surface a donc permis d'augmenter la teneur en fer métallique en surface de l'acier jusqu'à la valeur de 5,3 % et de rendre la surface réactive et propice à l'adhésion du dépôt ultérieur.

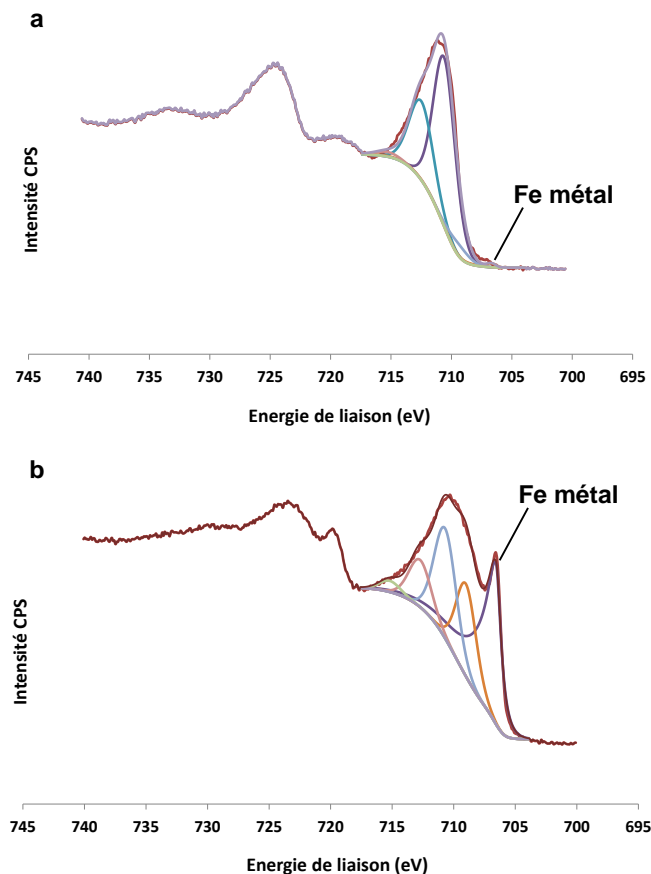


Figure 40 : Spectres XPS de la surface de l'acier : Fe_{2p} après dégraissage alcalin (a) et décapage acide (b)

Espèces	Pré-dégraissage	Dégraissage alcalin	Décapage acide
Fe métal	Non détecté	0,4	5,3
oxydes et hydroxydes de fer	2,3	8,1	7,6

Tableau 10 : Pourcentages atomiques des différentes espèces du Fe en surface de l'acier DC04 déterminés par XPS après les différentes étapes de la préparation de surface

La détermination de l'énergie de surface par mesure de l'angle de contact est également une bonne indication de l'efficacité d'une préparation de surface. Il s'agit d'une caractéristique importante pour les phénomènes d'interface comme celui de l'adhérence. L'énergie de surface γ , (appelée tension superficielle pour les liquides γ_L), correspond à l'énergie nécessaire pour faire augmenter l'aire de la surface d'un matériau d'une quantité unitaire de manière réversible et dans des conditions isothermes.

L'énergie de surface de matériaux γ_s , se calcule à partir des valeurs d'angle de contact θ . La méthode Owens-Wendt [95] fait l'hypothèse de la moyenne géométrique des forces à l'interface. À partir d'angles de contact d'au moins deux liquides dont les composantes polaire, γ_l^p et dispersive, γ_l^d sont connues, on trace le graphique répondant à la relation :

$$\frac{\gamma_l (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l d}} = f\left(\sqrt{\frac{\gamma_l p}{\gamma_l d}}\right)$$

Il s'agit d'une estimation graphique de l'énergie de surface. Les points du graphique correspondent à la mesure d'angle de contact. Trois liquides ont été utilisés : l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane. L'eau est utilisée comme solvant protique polaire qui permet de déduire le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface. L'éthylène glycol et le diiodométhane sont utilisés en tant que liquides sonde dispersifs permettant de déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface. La somme de la composante polaire et de la composante dispersive donne la valeur de l'énergie de surface dans la théorie de Owens-Wendt. Les mesures d'angle de goutte ont été faites après 30 secondes, le temps que la goutte se stabilise. Pour chacun de ces liquides, six mesures de θ ont été effectuées et les angles moyens sont récapitulés dans le Tableau 11 ci-dessous.

Liquides	Energies de surface γ_L (mN/m)	Angle moyen
Eau	72,8	10,1
Ethylène glycol	48,0	10,0
Diiodométhane	50,8	10,1

Tableau 11 : Valeurs des énergies de surface et angles de contact moyens des différents liquides déposés sur l'acier DC04 après préparation de surface

Pour qu'un liquide puisse s'étaler à la surface d'un solide, il faut que l'énergie d'adhésion du liquide au solide soit supérieure à l'énergie de cohésion du liquide, ce qui se traduit par : $\gamma_s > \gamma_L$. Les valeurs des énergies de surface de l'acier ainsi que ses composantes, polaire et dispersive, ont été déduites de ces mesures en prenant les angles moyens des équilibres liquide/solide et en utilisant la méthode de la moyenne géométrique d'Owens-Wendt (Tableau 12).

Composante polaire γ_s^p (mN/m)	28,9
Composante dispersive γ_s^d (mN/m)	39,1
Energie de surface γ_s (mN/m)	68,0

Tableau 12 : Estimation de l'énergie de surface et des composantes polaire et dispersive de la surface de l'acier DC04

Les valeurs de l'énergie de surface de l'acier ($\gamma_s = 68$ mN/m) et de l'eau ($\gamma_L = 72,8$ mN/m) étant sensiblement proches, cela laisse envisager, au moment du retrait un bon mouillage d'un sol majoritairement aqueux sur le substrat métallique.

Les rugosités arithmétiques R_a et totales R_t après préparation de surface ont été mesurées à l'aide de deux appareillages : un rugosimètre mécanique et un interféromètre en lumière blanche. Les valeurs de rugosité, données dans le Tableau 13, sont du même ordre de grandeur. Si l'on se réfère à la valeur de R_t correspondant à la différence entre la hauteur de la saillie la plus haute et la profondeur de la vallée la plus profonde, la surface a une topographie accidentée. Une épaisseur variable de revêtement est alors attendue et pouvant aller jusqu'à 5 microns.

Appareillage	R_a	R_t
Rugosimètre mécanique	$0,8 \pm 0,1$	$5,0 \pm 1,6$
Interféromètre en lumière blanche	$0,9 \pm 0,1$	$4,8 \pm 1,2$

Tableau 13 : Valeurs de rugosité de l'acier DC04 après préparation de surface

L'efficacité de la préparation de surface est donc démontrée par les analyses XPS mais également par les mesures de mouillabilité : la surface de l'acier est réactive et mouillante. Cette préparation de surface est donc bien adaptée aux dépôts de sols majoritairement aqueux sur l'acier DC04.

2. Couche primaire hybride

La couche primaire devra nécessairement recouvrir et niveler de façon homogène la topographie irrégulière du substrat. Pour cette étude sur la faisabilité du revêtement architectural, la tenue en immersion visée est de 100 heures dans l'eau de ville à 60 °C en regard de la bibliographie où les tenues d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % sont inférieures à 100 heures pour des systèmes hybrides sur acier non allié.

L'état de l'art n'indique pas de travaux sur la protection contre la corrosion de l'acier DC04. Des travaux récents traitant de revêtements hybrides à base de tri-sec-butoxyde d'aluminium (ASB) et de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) sur acier martensitique [70] réalisés au CIRIMAT montrent que ces matériaux hybrides sont prometteurs quant à l'obtention de propriétés anticorrosion. De tels revêtements ont aussi été développés sur des substrats d'aluminium [96] et de zinc [97]. Lors de ce travail de thèse, des essais préliminaires ont montré que sur acier DC04 ces formulations conduisent à de très faibles propriétés anticorrosion, d'une tenue de quelques heures en immersion (entre 7 et 24 h) révélant une réactivité plus grande du substrat DC04. Dans un souci de formuler un sol innovant, un autre précurseur d'aluminium, l'*iso*-propoxyde d'aluminium (AIP), a été combiné au GPTMS ; les formules développées sont présentées en Figure 41. L'AIP qui se présente sous forme d'une poudre facilement manipulable se prêtera mieux à un éventuel transfert industriel que l'ASB qui est un liquide très visqueux facilement hydrolysable.

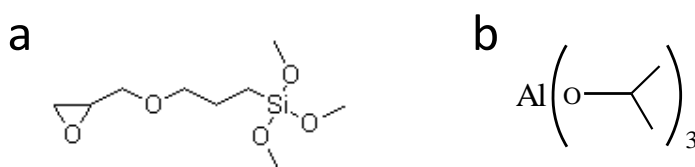


Figure 41 : Formules développées des molécules GPTMS (a) et AIP (b)

Lors de sa formulation, le sol élaboré est essentiellement aqueux, les précurseurs sont mélangés dans une faible proportion d'isopropanol. Un inhibiteur de corrosion, le nitrate de cérium, est ajouté en solution aqueuse. L'eau est introduite en excès afin d'initier les réactions d'hydrolyse et de condensation sur lesquelles repose le procédé sol-gel. Le détail du protocole d'élaboration du sol est énoncé dans le chapitre II décrivant la partie expérimentale. La formulation du sol se caractérise par les paramètres suivants :

- un rapport molaire Si sur Al ($R_{Si/A}$) égal à 1,7. Il a été vu dans la bibliographie que les revêtements à base d'organosilanes soumis à une longue période d'immersion s'hydratent et

peuvent devenir perméables à l'eau. Ainsi, une faible part d'organique, qui équivaut à un rapport $R_{Si/Al}$ faible, rendrait la structure du revêtement moins poreuse

- un taux d'hydrolyse ($H_{H_2O/M(OR)}$) de 11 est choisi élevé comparativement à des sols de composition analogue [70]
- une concentration en cérium de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, cinq fois plus élevée que celle utilisée pour des revêtements sur acier martensitique [98] ou aluminium [69]

Après l'élaboration du sol, le pH et la viscosité sont systématiquement contrôlés. Le sol d'aspect trouble est centrifugé après 8 h de maturation à 3000 tours par minute puis est laissé à maturation pendant 24 h, laissant ainsi les réactions d'hydrolyse et de condensation atteindre un degré d'avancement suffisant avant le dépôt sur le substrat. On procède ensuite au dépôt par trempage-retrait à une vitesse de retrait contrôlée de 200 mm.min^{-1} . La viscosité du sol étant très faible, 7 mPa.s , un seul dépôt conduit à un revêtement trop fin. Pour cette raison la couche primaire est obtenue par deux dépôts de sol, elle est donc appelée bicouche primaire. Elle est obtenue après un premier séchage d'une heure à 50°C entre les deux dépôts, d'un second séchage de 30 minutes à 50°C après le second dépôt, suivi d'un traitement thermique de consolidation de 2 h à 110°C . Ce traitement thermique a été défini suite aux travaux de recherche [70] faits aux CIRIMAT pour des sols hybrides dont la composition est proche de cette formulation et fera l'objet d'une optimisation par analyse thermique.

Le sol caractérisé par un rapport $R_{Si/Al}$ de 1,7, un taux d'hydrolyse de 11 et une concentration en nitrate de cérium de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ sera noté S1,7_H11_5.10⁻². Les Figure 42a et Figure 42b montrent respectivement la photographie d'une éprouvette d'acier DC04 non revêtue et revêtue par ce sol après immersion dans l'eau de ville à 60°C . L'acier sans protection se corrode sur toute sa surface dès 4 h d'immersion. Le substrat est revêtu d'un revêtement couvrant, nivelant, d'une épaisseur comprise entre $2 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ selon la zone de mesure (Figure 42c) mais présente une tenue d'immersion inférieure à 24 h, en-dessous de la tenue visée de 100 heures.

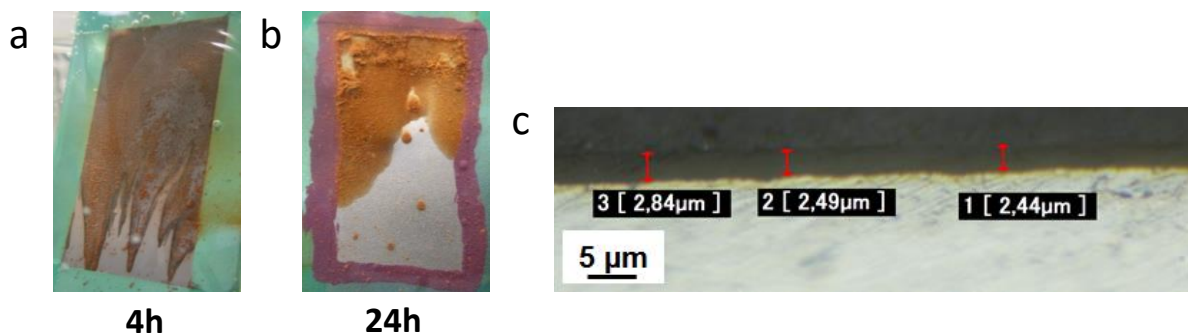


Figure 42 : Evaluation des propriétés anticorrosion par immersion dans l'eau de ville à 60°C de l'acier DC04 non revêtu après 4h d'immersion (a) et revêtu du sol S1,7_H11_5.10⁻² 2h 110°C après 24h d'immersion (b) et micrographie optique en coupe du revêtement(c)

La température du traitement thermique est un paramètre à prendre en considération, car elle a une influence sur la consolidation des réseaux organique et inorganique. L'analyse thermique du xérogel issu du sol S1,7_H11_5.10⁻² a été réalisée entre 20 et 800 °C. Les analyses ont été effectuées sous balayage d'air à une vitesse de chauffe de 5 °C/min. Le signal obtenu en ATG ($\Delta m = f(T)$) est tracé sur la Figure 43 en bleu et le signal d'ATD (flux de chaleur = $f(T)$) est en rouge. Le graphique représente les courbes obtenues pour le xérogel du sol après 24 h de maturation et un traitement thermique de 50 °C pendant 30 minutes et 110 °C pendant 2 h.

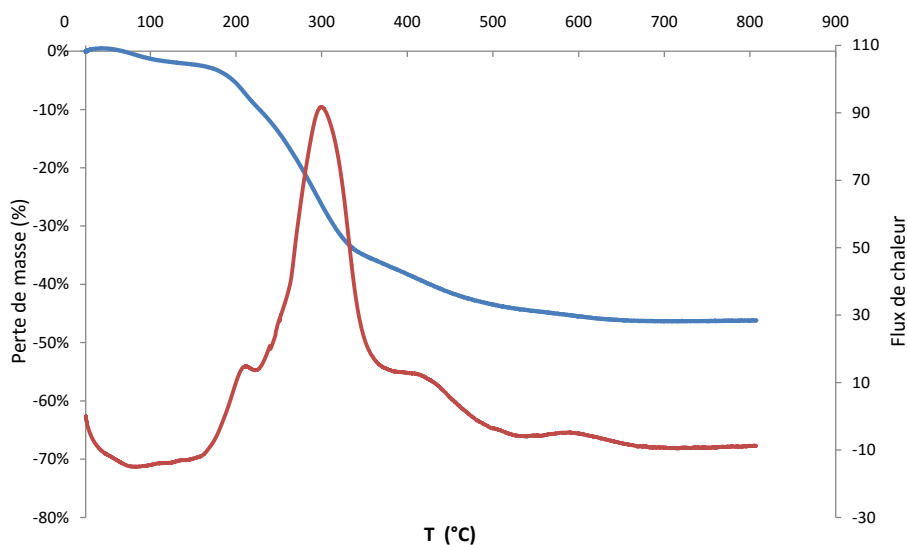


Figure 43 : Analyses ATG et ATD du xérogel du sol S1,7_H11_5.10⁻²

Il peut être extrait de ce graphique, deux tendances principales. La présence d'un matériau stable dans l'intervalle de température de 20 à 200 °C indique que la majeure partie des solvants (eau et alcool) a été éliminée. Ensuite, la lente dégradation de la matière organique est observée à partir de 200 et jusqu'à 600 °C. Cette température de 200 °C ne devra donc pas être dépassée pendant l'étape de traitement thermique.

A partir de ce résultat, la durée du traitement thermique a été doublée et sa température augmentée de 40 °C : après le second séchage de 30 minutes à 50 °C, le traitement thermique est maintenant de 4 h à 150 °C. L'épaisseur du revêtement bicouche traité à 150 °C est comprise entre 2 µm et 3 µm, d'épaisseur comparable au revêtement traité à 110 °C. Les propriétés anticorrosion ont été évaluées par immersion dans l'eau de ville à 60 °C comme illustré en Figure 44. La tenue en immersion du substrat revêtu avec ce nouveau traitement thermique atteint 100 heures, l'objectif visé dans cette étude.

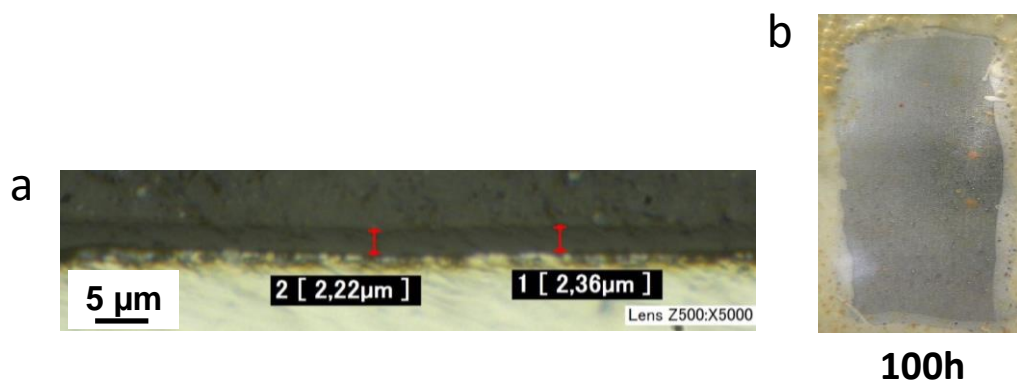


Figure 44 : Micrographie optique en coupe du revêtement issu du sol S1,7_H11_5.10⁻² 4h 150 °C (a) et évaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C après 100h d'immersion (b)

Ainsi, la formulation et les paramètres de mise en œuvre retenus pour l'élaboration de la bicouche primaire sont donnés dans le Tableau 14 suivant :

Paramètres d'élaboration du sol	Caractéristiques physico-chimiques du sol
<ul style="list-style-type: none"> Taux d'hydrolyse : $H_{H_2O/M(OR)} = 11$ Ratio molaire Si/Al: $R_{Si/Al} = 1,7$ $[Ce^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Viscosité $\eta \sim 7 \pm 1 \text{ mPa.s}$ pH ~ 4
Paramètres de mise en œuvre du revêtement	
<ul style="list-style-type: none"> $v_{\text{retrait}} = 200 \text{ mm/min}$ Traitement thermique : 1. séchage : 1 h à 50 °C entre les deux dépôts 2. séchage : 30 minutes à 50 °C après le second dépôt 3. consolidation : 4 h à 150 °C 	

Tableau 14 : Paramètres d'élaboration et de mise en forme du revêtement primaire S1,7_H11_5.10⁻² 4h 150 °C

En conclusion, une couche primaire couvrante, nivelante d'une épaisseur comprise entre 2 et 3 microns et d'une tenue de 100 heures en immersion dans l'eau de ville à 60 °C a été élaborée. Nous avons pu montrer que le traitement thermique que l'on choisit le plus élevé, a une réelle importance dans l'obtention de propriétés anticorrosion performantes. Afin d'obtenir le revêtement architectural visé, il faut maintenant mettre au point la couche épaisse chargée.

3. Couche épaisse chargée et revêtements architecturés

A présent, afin d'améliorer les propriétés mécaniques et barrière du système protecteur, des nanoparticules d'oxyde inorganique sont introduites dans la matrice sol-gel précédemment décrite. Elles jouent à la fois le rôle de charges inorganiques pour le renforcement des propriétés mécaniques et d'épaississant du sol afin d'augmenter l'épaisseur du revêtement.

La zircone et l'alumine sont les oxydes inorganiques les plus décrits dans la bibliographie pour l'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements. Dans cette étude le choix s'est porté sur l'utilisation de nanoparticules de zircone, il est motivé pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la zircone non yttrée a un coefficient de dilatation thermique compatible avec divers métaux, de $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ([99]) et notamment avec l'acier au carbone ordinaire ($12,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) comparée à l'alumine de coefficient de dilatation thermique $8-9.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [100]. Il est important d'avoir des coefficients de dilatation thermique du substrat et du matériau proches afin de minimiser la fissuration du revêtement. La zircone présente des caractéristiques (physicochimiques) extrêmement intéressantes car elle est dure, inerte chimiquement, très résistante mécaniquement tant du point de vue de l'abrasion que de sa ténacité. La ténacité est une mesure de la résistance à la propagation d'une fissure dans un matériau. Cette mesure permet d'évaluer la résistance à long terme d'un matériau. Il est aussi à noter que peu d'auteurs ont reporté des revêtements chargés de nanoparticules de zircone sur acier au carbone ordinaire pour la protection anticorrosion et anti-usure des revêtements [74,75].

3.1. Elaboration de la couche épaisse et des revêtements architecturés

La voie choisie pour augmenter l'épaisseur du revêtement est d'augmenter la viscosité du sol hybride. Outre l'incorporation de nanoparticules de zircone, l'introduction d'un épaississant facilement incorporé dans des solutions aqueuses devrait permettre d'augmenter l'épaisseur de revêtement.

Il a été choisi d'augmenter le rapport $R_{\text{Si/Al}}$ du sol hybride afin d'avoir une plus grande part d'organique que dans la bicouche primaire. Pour la couche épaisse le sol hybride est donc caractérisé par un rapport $R_{\text{Si/Al}}$ de 3,4, un taux d'hydrolyse de 4 et une concentration en nitrate de cérium de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, il sera noté S3,4_H4_5.10⁻². Pour une faible teneur en plastifiant PEG 35000 incorporée (2 g.L^{-1}), la viscosité du sol n'est pas impactée, ce qui ne modifie pas non plus l'épaisseur du revêtement. Lorsque la concentration de PEG 35000 est de 20 g.L^{-1} , la viscosité du sol atteint 15 mPa.s et l'épaisseur augmente de manière significative jusqu'à 10 microns.

Les sols hybrides chargés sont préparés à partir d'oxyde de zirconium non yttrée (TOSOH), commercialisé sous forme de poudre notée TZ0, avec un taux de charge de 30 ou 40 % massique. Les couches épaisses ont été élaborées par le procédé de trempage-retrait. Elles sont déposées sur la bicouche primaire décrite à la partie 2 de ce chapitre et elles sont composées d'un ou deux dépôts de sol hybride chargé à 30 % et 40 %. Les couches chargées seront nommées respectivement 30ZrO₂ et 40ZrO₂ lorsque la charge est de 30 % et 40 %.

Le traitement thermique, mis en œuvre pour l'élaboration des revêtements architecturés, est constitué d'un séchage intermédiaire de 50 °C pendant 1 heure entre chaque dépôt et d'un séchage final de 50 °C pendant 30 minutes puis une consolidation de 150 °C pendant 4 h.

3.2. Caractérisations des revêtements architecturés

Les revêtements ont été caractérisés à l'aide d'observations microstructurales afin de mettre en évidence l'effet du taux de charge et du nombre de dépôts sur l'épaisseur de revêtement. Les propriétés anticorrosion des revêtements architecturés ont également été évaluées par des tests d'immersion.

La morphologie des nanoparticules de zircone a été visualisée par microscopie électronique. La Figure 45 présente le cliché de microscopie électronique à balayage réalisé sur la poudre diluée dans l'éthanol et séchée à température ambiante. Les micrographies mettent en évidence des nanoparticules, globalement sphériques d'environ 50-60 nm de diamètre lorsque celles-ci ne sont pas agglomérées.

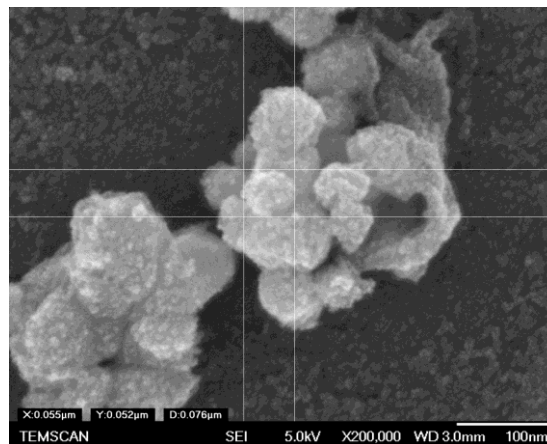


Figure 45 : Micrographie MEB-FEG de nanoparticules de TZ0

La poudre de TZ0 étant vendue pour une taille de particule de 40 nm, il est vérifié que la poudre utilisée contient des particules dans la gamme de taille nanométrique.

3.2.1. Caractérisations structurale et microstructurale

La Figure 46 présente le diffractogramme issu de l'analyse des rayons X de la couche épaisse chargée de nanoparticules de zircone, il est identique pour les couches 30ZrO₂ et 40ZrO₂. Les pics correspondants aux raies de diffraction ont pu être indexés dans le système monoclinique en accord avec la fiche JCPDS n° 01-083-0936 de la zircone.

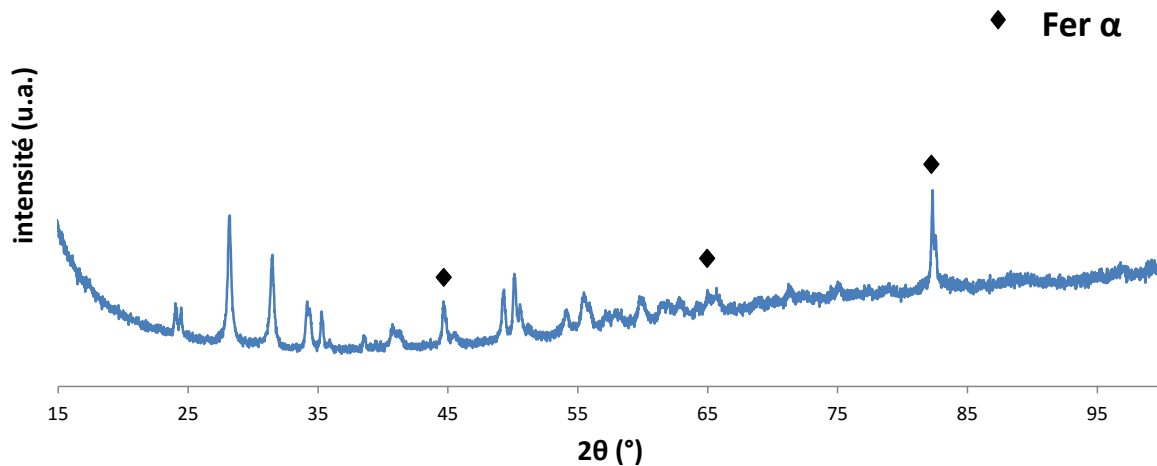


Figure 46 : Diffractogramme RX de la couche épaisse chargée de nanoparticules de zircone non yttrée

Dans un premier temps, des revêtements architecturés constitués d'une monocouche chargée à 30 et 40 % ont été élaborés. Les observations de la surface sont réalisées par MEB-FEG, les clichés de la couche 30ZrO₂ sont présentés à différents grossissements sur la Figure 47.

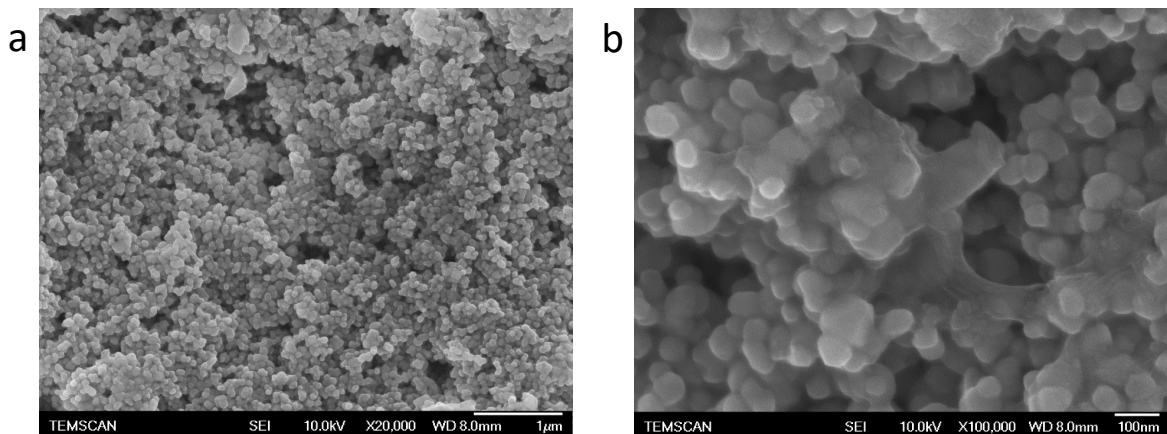


Figure 47 : Micrographies MEB-FEG de la surface de la couche épaisse 30ZrO₂; aux grossissements x20000 (a) et x100000 (b)

Le cliché de la Figure 47a laisse entrevoir une microstructure poreuse du revêtement cependant les particules sont réparties dans toute la couche hybride recouvrant totalement la bicouche primaire. Si l'on regarde à plus fort grossissement (Figure 47b), on peut observer que la

matrice englobe les nanoparticules de zircone d'environ 50-60 nm de diamètre. L'effet de la teneur en nanoparticules n'est pas visible du point de vue des observations surfaciques (cliché de la surface de la couche épaisse chargée à 40 % de ZrO_2 non représenté).

A présent, si l'on regarde les vues en coupe des revêtements préparés de deux manières différentes, c'est-à-dire par enrobage dans de la résine ou par fracture cryogénique ; dans ce dernier cas les échantillons ont été légèrement inclinés afin d'observer à la fois la tranche et la surface. Sur les clichés obtenus on observe des différences notamment au niveau de l'épaisseur. En effet, l'impact de la teneur en nanoparticules sur l'épaisseur de la monocouche chargée est bien illustré par les clichés obtenus par MEB de la vue en coupe des deux systèmes architecturés (Figure 48 et Figure 49). L'épaisseur de la couche chargée varie d'environ 2-3 μm à 7-8 μm , suivant le taux de charge incorporé. L'épaisseur maximale du revêtement architectural varie alors de 5 à 10 μm , suivant le taux de charge incorporé. Plus la quantité de particules dans le sol est élevée, plus la couche est épaisse. L'architecture des revêtements est bien mise en évidence dans les micrographies de la Figure 49 par la différence de contraste entre la partie hybride de la couche primaire et la couche chargée d'oxyde de zirconium. Une très bonne cohésion des deux couches, primaire et chargée, est démontrée avec les échantillons préparés par fracture dans l'azote liquide. Cependant, les deux échantillons montrent une couche chargée laissant apparaître des agrégats de nanoparticules en surface, visualisés en Figure 49.

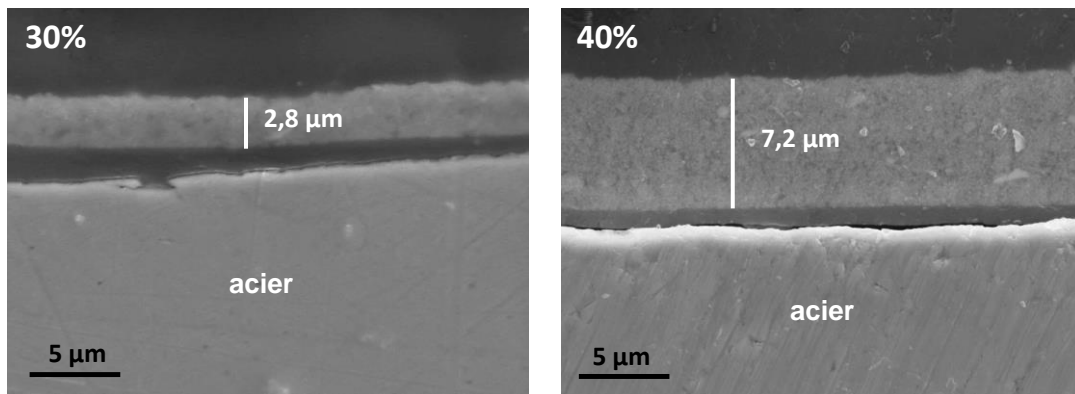


Figure 48 : Micrographies MEB de la vue en coupe de revêtements architecturés ; monocouche chargée 30ZrO_2 et 40ZrO_2 : préparation par enrobage

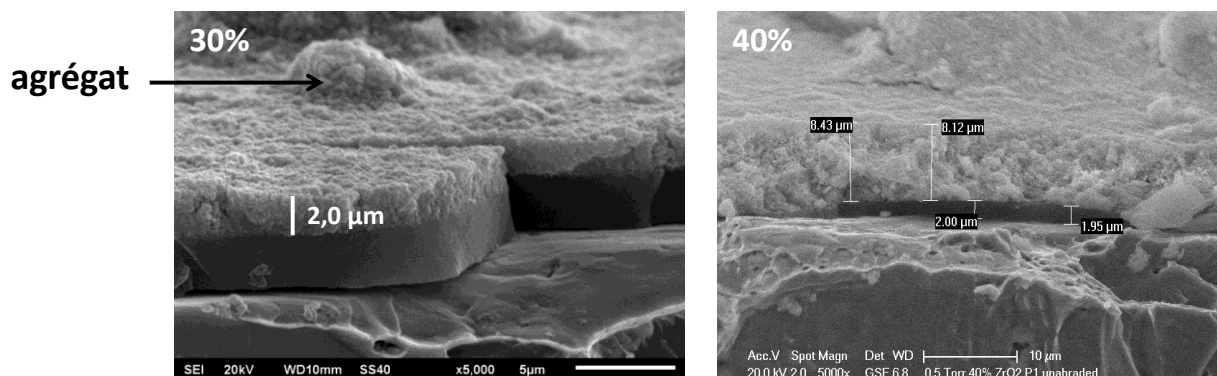


Figure 49 : Micrographies MEB de la vue fracturée de revêtements architecturés ; monocouche chargée 30ZrO_2 et 40ZrO_2 : préparation par cryofracture

La cohésion entre la bicouche primaire et la couche chargée est également mise en évidence par les micrographies MEB de l'interface (Figure 50), où l'on peut observer la continuité de la matrice hybride à l'interface.

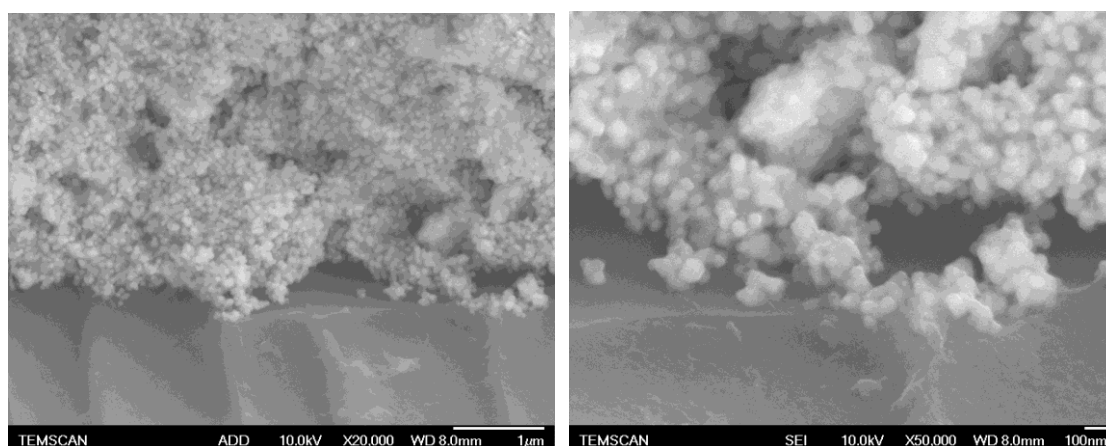


Figure 50 : Micrographies MEB-FEG de l'interface du revêtement architectural entre la bicouche primaire et la couche chargée 30ZrO_2

Dans un second temps des revêtements architecturés constitués de bicouches chargées à 30 % ou 40 % ont été élaborées. Comme pour les monocouches chargées, la microstructure de la surface ne présente pas de différences selon le taux de charge. L'effet de la teneur en nanoparticules sur l'épaisseur de la couche chargée est illustré sur les Figure 51 et Figure 52.

L'épaisseur varie d'environ 6-7 μm à 13-14 μm , suivant le taux de charge incorporé. Ici encore, on observe une bonne cohésion entre la couche primaire et la couche épaisse chargée en enrobage mais également en fracture. Cependant, l'interface entre chaque monocouche chargée est observable, cela laisse supposer que ces couches ne sont pas cohésives au détriment des propriétés recherchées.

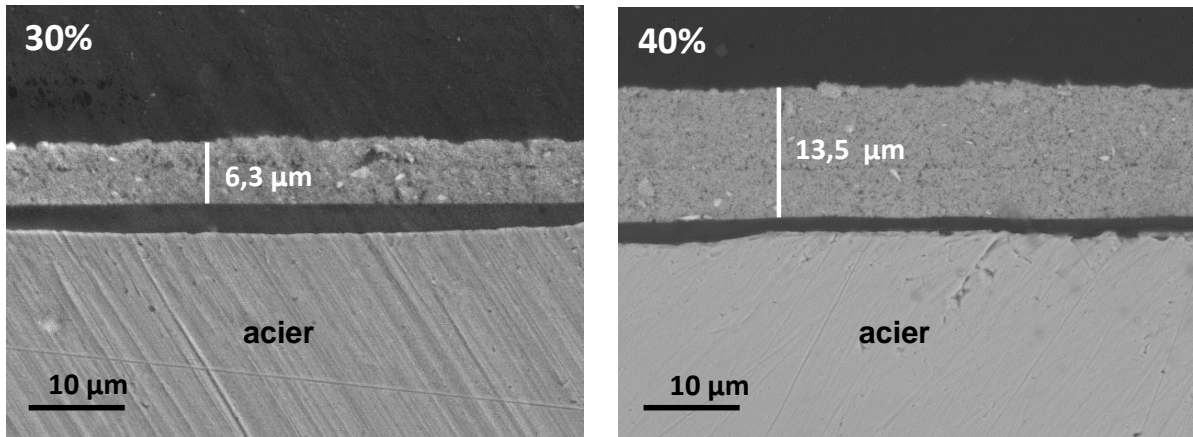


Figure 51 : Micrographies MEB-FEG de la vue en coupe de revêtements architecturés ; bicouche chargée 30ZrO_2 et 40ZrO_2

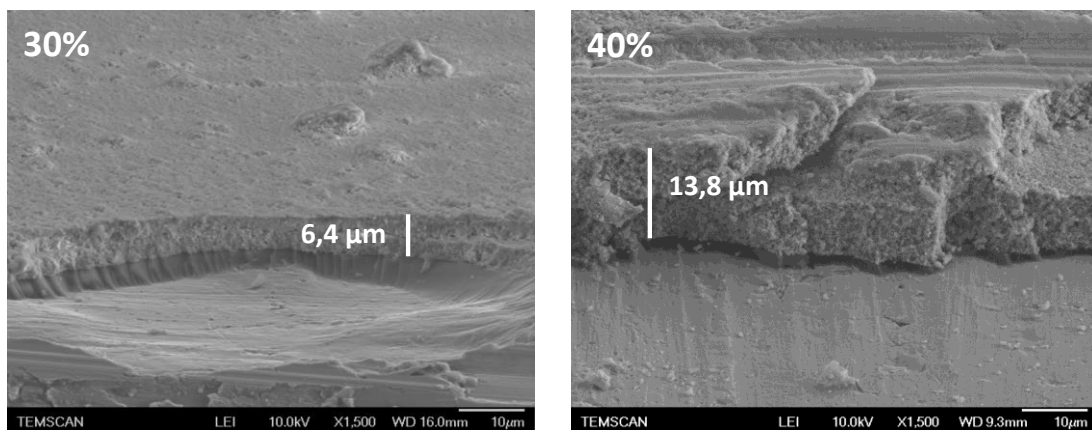


Figure 52 : Micrographies MEB-FEG de la vue fracturée de revêtements architecturés ; bicouche chargée 30ZrO_2 et 40ZrO_2

3.2.2. Tests d'immersion

Les essais d'immersion du revêtement architectural constitué d'une bicouche chargée de nanoparticules zircone à 40 % sont présentés en Figure 53. L'apport d'une couche chargée sur une bicouche primaire augmente la tenue en corrosion puisque le système architectural a une tenue en immersion de 200 heures contre 100 heures pour la bicouche primaire seule. Cependant, l'apparition d'un cloquage non souhaitable en surface du revêtement rend compte de la pénétration du milieu d'immersion dans le revêtement. Il s'agira de déterminer les causes de ce cloquage qui est probablement favorisé par le caractère poreux du revêtement.



200h

Figure 53 : Evaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C du revêtement architectural : bicouche chargée 40ZrO₂ après 200h d'immersion

En conclusion, une monocouche et une bicouche chargées de nanoparticules de zircone ont pu être déposées sur une bicouche primaire. Une bonne cohésion entre les deux types de couches est mise en évidence par des observations microstructurales. L'effet du taux d'incorporation de charges a pu être mis en évidence par des observations microstructurales, où il est observé que, plus la quantité de particules dans le sol est élevée, plus la couche chargée est épaisse. L'apport d'une couche chargée de nanoparticules de zircone améliore les propriétés anticorrosion bien que le revêtement ne soit pas encore densifié.

4. Densification laser du revêtement architectural

Les revêtements architecturés élaborés doivent être résistants d'un point de vue mécanique à l'agression de particules solides. Afin de répondre à cette propriété, l'augmentation de la dureté de la surface des revêtements pourra être apportée par une densification accrue de la matrice hybride alumino-silicate en extrême surface permettant de renforcer les propriétés mécaniques mais également barrière à l'environnement, par exemple aqueux lors des immersions.

4.1. Paramètres d'essai

A partir du revêtement architectural constitué de la bicouche chargée à 40 % en zircone d'une épaisseur globale d'environ 14 µm (Figure 51), la densification en extrême surface sans altérer les propriétés d'adhérence du revêtement est requise pour ne pas dégrader les propriétés anticorrosion du revêtement. Une densification laser 'flash' est envisagée pour cette étude, car le revêtement qui contient de la matière organique se dégraderait progressivement au-delà de 200 °C, température où la matière organique se décompose. De plus, le substrat d'acier étant sensible à la

corrosion, son échauffement pourrait modifier sa surface. On retrouve décrits dans la bibliographie des lasers avec divers diamètres de spot conduisant à des phénomènes de surépaisseur des revêtements traités [83]. Afin d'éviter la formation de surépaisseur, l'utilisation d'un laser ligne a été actée.

Le traitement laser a été effectué avec un laser ligne de longueur d'onde 980 nm en mode continu. Les surfaces traitées sont de 10 mm x 10 mm ou 15 mm x 10 mm selon l'endroit de découpage de la plaque 35 mm x 70 mm. Les dimensions du faisceau laser sont de 0,9 mm x 57 mm. La puissance du laser est fixée à 360 W et les paramètres laser variables sont : la vitesse de déplacement du laser, le nombre de passages et le temps entre les passages. La surface d'une ligne laser équivaut à $S_{\text{laser}} = 0,9 \times 57 = 51,3 \text{ mm}^2$ et la densité de puissance laser P_{laser} à 7 W.mm^{-2} . Le calcul de la densité d'énergie dE est régi par la relation suivante :

$$dE = \frac{E_{\text{laser}}}{S_{\text{laser}}} = \frac{P_{\text{laser}} \times t}{S_{\text{laser}}}$$

où t représente la durée de passage du laser et E_{laser} , l'énergie du rayonnement laser.

Dans un premier temps, les conditions opératoires sont telles qu'un seul passage du laser est effectué, la longueur traitée pour tous les échantillons est de 10 mm. Le Tableau 15 regroupe les paramètres laser employés et l'observation visuelle obtenue pour 9 échantillons.

Références	Vitesse (mm.s^{-1})	Durée du passage (s)	Densité d'énergie (J.mm^{-2})	Aspect
1	1	10	70,2	grisé
2	2	5,0	35,1	blanc
3	3	3,3	23,4	blanc
4	4	2,5	17,5	blanc
5	5	2	14,0	blanc
6	6	1,67	11,7	blanc
7	7	1,43	10,0	blanc
8	8	1,25	8,8	blanc
9	9	1,11	7,8	blanc

Tableau 15 : Conditions de paramètres laser pour les essais 1 à 9

La puissance et la taille du faisceau étant des paramètres constants, le paramètre variable est la vitesse de balayage. La vitesse de balayage varie de 1 à 9 mm.s^{-1} , ce qui correspond à des densités d'énergie allant de 7,8 à 70,2 J.mm^{-2} . L'échantillon référencé 1, ayant reçu une densité d'énergie égale à 70,2 J.mm^{-2} devient gris, ce qui laisse supposer que la matière organique se décompose et que le traitement laser est trop sévère. Dans ce cas, la vitesse de déplacement du laser est lente (1 mm.s^{-1}) d'où une énergie transmise grande. Pour les autres échantillons, il n'est pas

observé de différence notable entre les différents traitements laser. Des observations microscopiques de la surface données en Figure 54 montrent que la densification du revêtement n'a pas eu lieu pour les échantillons référencés 1 à 9.

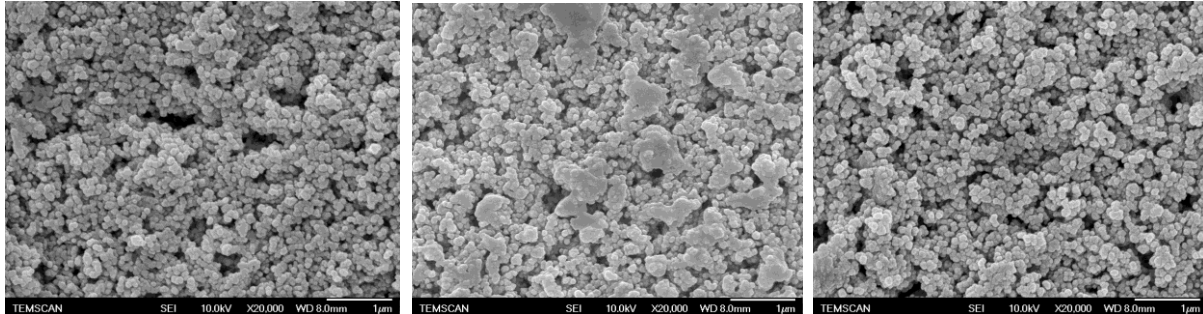


Figure 54 : Micrographies MEB de la surface sous les conditions des traitements laser 1, 5 et 9

Ces vitesses de balayage ne permettant pas la densification de la surface du revêtement, des essais complémentaires avec plusieurs passages sur un même échantillon ont été effectués sur une seconde série de 9 échantillons. La vitesse de déplacement du laser est ciblée entre 2 et 5 mm.s^{-1} afin d'apporter une densité d'énergie suffisante, comprise entre 10 et 60 J.mm^{-2} . Pour chaque vitesse de balayage, le nombre de passage est variable ainsi que la durée d'attente entre les différents passages. La longueur traitée des échantillons 10, 11, 14 et 17 est de 15 mm, les autres de 10 mm. Les paramètres laser sont répertoriés dans le Tableau 16 :

Les échantillons référencés 10, 11 et 14 deviennent gris, la densité d'énergie est de 52,6 J.mm^{-2} pour les deux premiers et de 35,1 J.mm^{-2} pour le dernier. L'échantillon 10 subit un seul passage du laser : la matière organique se décompose donc à une densité d'énergie d'au moins 52,6 J.mm^{-2} . Si l'on compare l'échantillon 14 avec l'échantillon 2 du Tableau 15, qui a subi une même densité d'énergie de (35,1 J.mm^{-2}) en un seul passage, l'échantillon 2 reste blanc alors que l'échantillon 14 ayant subi 8 passages devient gris. On note ici l'effet du nombre de passages sur l'aspect final de l'échantillon. Les échantillons 12 et 13 de la série du passage laser à une vitesse de 3 mm.s^{-1} donnent aussi des renseignements sur l'influence du nombre de passages. Pour une même densité d'énergie et une même durée d'attente entre les passages, la teinte de l'échantillon fonce avec le nombre de passages.





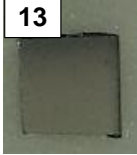
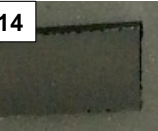
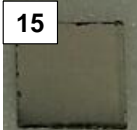
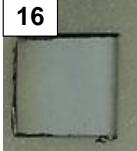


Références	Vitesse (mm.s ⁻¹)	Durée d'un passage (s)	Nombre de passages	Durée entre les passages	Densité d'énergie (J.mm ⁻²)	Echantillons
Bicouche 40ZrO ₂	-	-	-	-	-	
10	2	7,5	1	1 min 30 s	52,6	
11	2	7,5	2	qq s	52,6	
12	3	3,3	2	1 min	23,4	
13	3	3,3	3	1 min	23,4	
14	3	5,0	8	3 min	35,1	
15	4	2,5	2	qq s	17,5	
16	4	2,5	4	1 min	17,5	
17	4	3,8	8	2 min	26,3	
18	5	2,0	5	1 min 30 s	14,0	

Tableau 16 : Conditions de paramètres laser pour les essais 10 à 18 et photographies des échantillons

Les échantillons 15 et 16 de la série du passage laser à une vitesse de 4 mm.s^{-1} permettent d'évaluer l'influence de la durée entre les passages. Pour une même densité d'énergie mais une durée entre les passages du laser différente, l'effet sur le revêtement diffère. En effet, pour un nombre de passages 2 fois moindre, l'échantillon 15 est devenu grisé, alors que l'échantillon 16 n'a pas changé de teinte. L'étape déterminante est la durée d'attente entre les passages qui passe de quelques secondes pour l'échantillon 15 à 1 minute pour l'échantillon 16. Lorsque la durée d'attente est relativement courte (quelques secondes), l'échantillon n'a pas le temps de refroidir avant le prochain traitement, ce qui accroît l'intensité des traitements ultérieurs. L'échantillon 17 de la même série a été traité à une densité d'énergie plus élevée, car une surface d'échantillon plus grande se traduit par une durée de passage plus longue. Malgré une densité d'énergie transmise plus grande et un nombre élevé de passages, la teinte de l'échantillon reste inchangée. La durée d'attente de 2 minutes entre les passages est suffisamment longue pour laisser le temps à l'échantillon de refroidir et ne pas engendrer de traitement plus drastique.

Enfin, le dernier traitement, échantillon 18, est un traitement intermédiaire peu agressif, l'échantillon reste blanc.

En conclusion, cette étude a permis de comprendre l'effet des diverses variables impliquées dans le traitement laser. Les paramètres tels que la vitesse de balayage, le nombre de passages et la durée entre les passages sont à considérer lorsque l'on travaille à puissance laser et taille de faisceau constants.

4.2. Caractérisations des revêtements architecturés densifiés

Les revêtements traités par laser ont été caractérisés à l'aide d'observations microstructurales afin de mettre en évidence une densification en extrême surface du revêtement.

Les observations microscopiques de l'échantillon 17 ont montré que les conditions opératoires qui lui ont été appliquées sont adaptées à la densification de la couche hybride chargée en nanoparticules de zircone. En effet, la Figure 55 représentant la vue en coupe du revêtement architecturé met en évidence les différentes couches qui le composent, à savoir une bicouche primaire, une bicouche chargée de nanoparticules de zircone et une densification en extrême surface du revêtement.

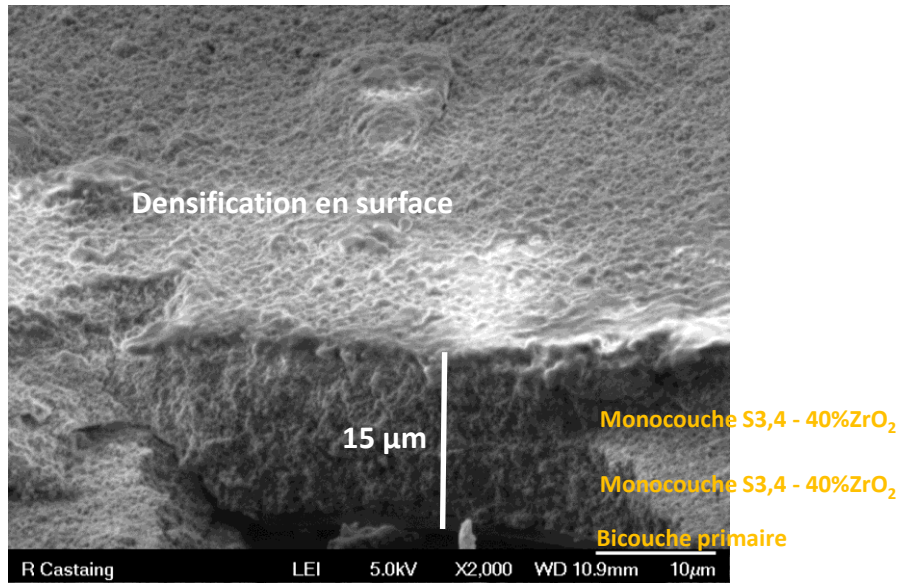


Figure 55 : Micrographie MEB de la surface du revêtement architecturé déposé sur l'acier DC04 (vue tiltée) et traité par le traitement laser n°17

Afin de mettre clairement en évidence la faisabilité d'une densification en extrême surface du revêtement architecturé sur l'acier DC04, les micrographies à plus fort grossissement des revêtements non traités et traités (17) sont représentées en Figure 56. La différence de microstructure du revêtement après traitement laser (Figure 56b) est soulignée par la formation de matière fondue de structure dense en extrême surface et une structure poreuse sous-jacente.

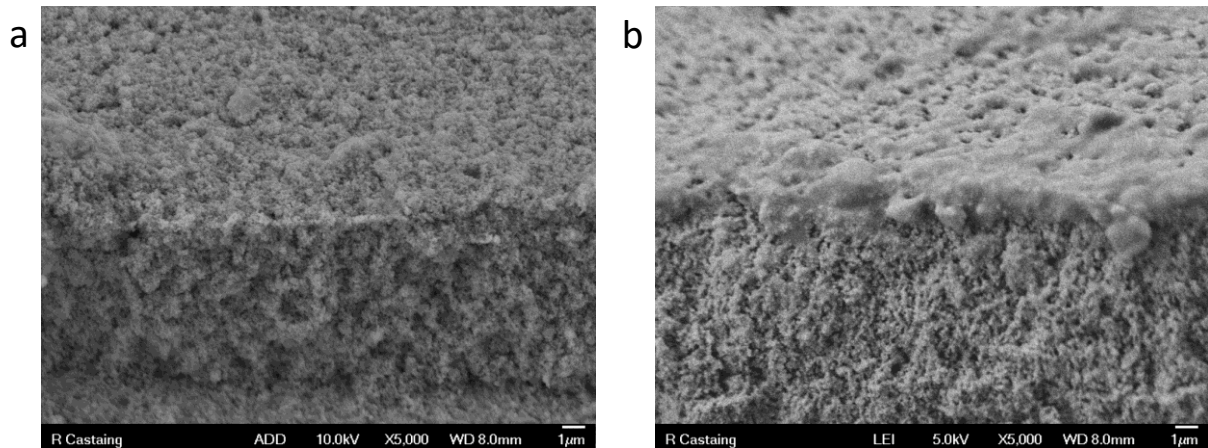


Figure 56 : Micrographies MEB de la surface du revêtement architecturé déposé sur l'acier DC04 (vue tiltée) non traité (a) et traité par le traitement laser n°17 (b)

Les clichés du matériau fondu à plus fort grandissement sont représentés sur la Figure 57, où l'on peut observer la microstructure dense en extrême surface.

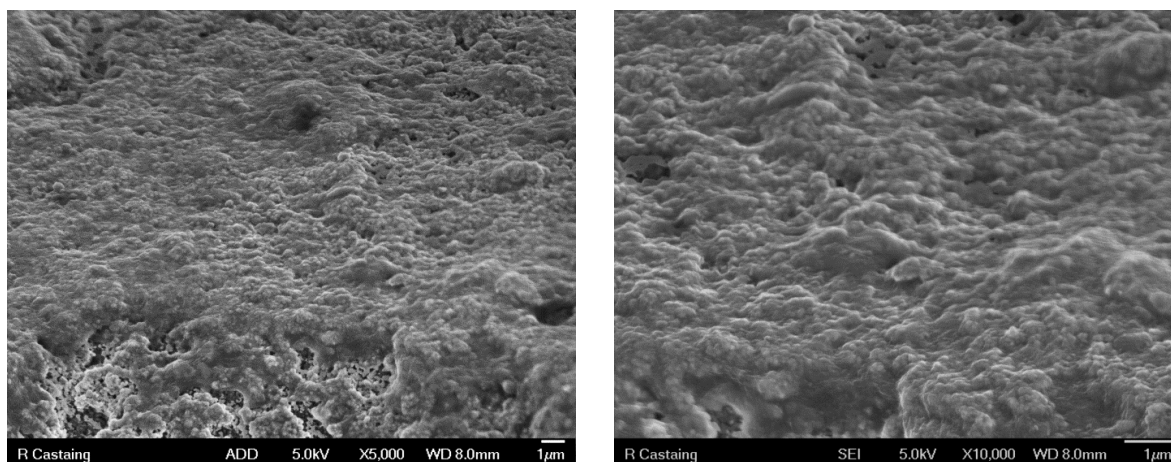


Figure 57 : Micrographies MEB de la surface du revêtement architectural déposé sur l'acier DC04 (vue tiltée) traité par le traitement laser n°17

5. Couplage du test Taber à la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les tests par abrasimètre Taber permettent de déterminer la résistance à l'abrasion des revêtements organiques, d'épaisseur de plusieurs dizaines de microns, appliqués sur une surface plane, rigide, par exemple un panneau métallique. Le but de cette étude est de définir une méthode d'évaluation des propriétés de résistance à l'usure adaptée à des revêtements architecturés de faible épaisseur (environ 15 μm) et plus particulièrement d'évaluer l'influence de l'usure sur les propriétés anticorrosion. Pour cela des tests par abrasimètre Taber ont été effectués, suivis d'observations microstructurales ainsi que de caractérisations mécaniques et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

5.1. Observations microstructurales

5.1.1. Revêtements architecturés 30ZrO_2 et 40ZrO_2

Les revêtements étudiés sont architecturés par superposition d'une bicouche primaire et d'une monocouche chargée de nanoparticules de zircone à 30 % et 40 % massique, notés respectivement 30ZrO_2 et 40ZrO_2 . Pour rappel, compte tenu de la rugosité de surface de l'acier DC04 et la faible viscosité du sol primaire, que l'on rappelle autour de 7 mPa.s, deux dépôts ont été effectués pour donner la bicouche primaire dont l'épaisseur atteint de 2 à 3 μm , en fonction de la rugosité de surface. La couche primaire est homogène, exempte de fissures, couvrante et nivelante.

La couche chargée de sol hybride S3,4_H4_5.10⁻², a été déposée en monocouche (Figure 48). L'épaisseur de la monocouche chargée varie de 2 à 3 µm ou de 7 à 8 µm, selon qu'il s'agisse respectivement d'une monocouche chargée 30ZrO₂ ou 40ZrO₂.

La surface des revêtements architecturés non endommagée est illustrée par les micrographies de la Figure 58. Les deux échantillons présentent une couche chargée nanocomposite constituée de nanoparticules de zircone incorporées dans une matrice alumino-silicate avec des agrégats de nanoparticules.

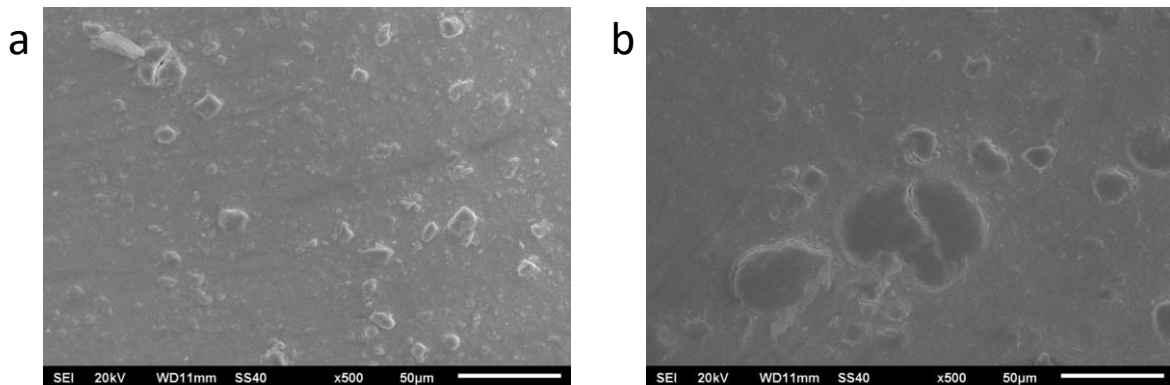


Figure 58 : Micrographies MEB de la surface de revêtements architecturés ; couche chargée 30ZrO₂ (a) et 40ZrO₂ (b)

5.1.2. Influence de la teneur en nanoparticules de zircone sur l'endommagement des revêtements

Dans cette partie, les résultats des tests Taber sont donnés pour une charge imposée de 250 g et des meules abrasives de type CS10. La mesure de l'épaisseur et l'observation de la morphologie des zones endommagées est effectuée dans la trace d'usure après 100 et 1000 cycles. Les Figure 59 et Figure 60 représentent les micrographies électroniques de la vue en coupe des revêtements préparée par cryofracture. Si l'on compare l'évolution de l'épaisseur des deux revêtements architecturés, de couches chargées 30ZrO₂ et 40ZrO₂, ceux-ci ne présentent pas le même comportement à l'usure à l'égard du test Taber. En ce qui concerne le revêtement chargé à 30 %, on peut voir une très légère diminution de l'épaisseur de la monocouche chargée, puisqu'après 100 cycles d'abrasion, celle-ci reste toujours autour de 2 µm. Après 1000 cycles d'abrasion, son épaisseur est sensiblement d'épaisseur inférieure à 2 µm. Le comportement à l'usure du revêtement chargé à 40 % est différent car il présente une réduction d'épaisseur : après 100 cycles d'abrasion, l'épaisseur est de 5 à 6 µm et de 3 à 4 µm après 1000 cycles.

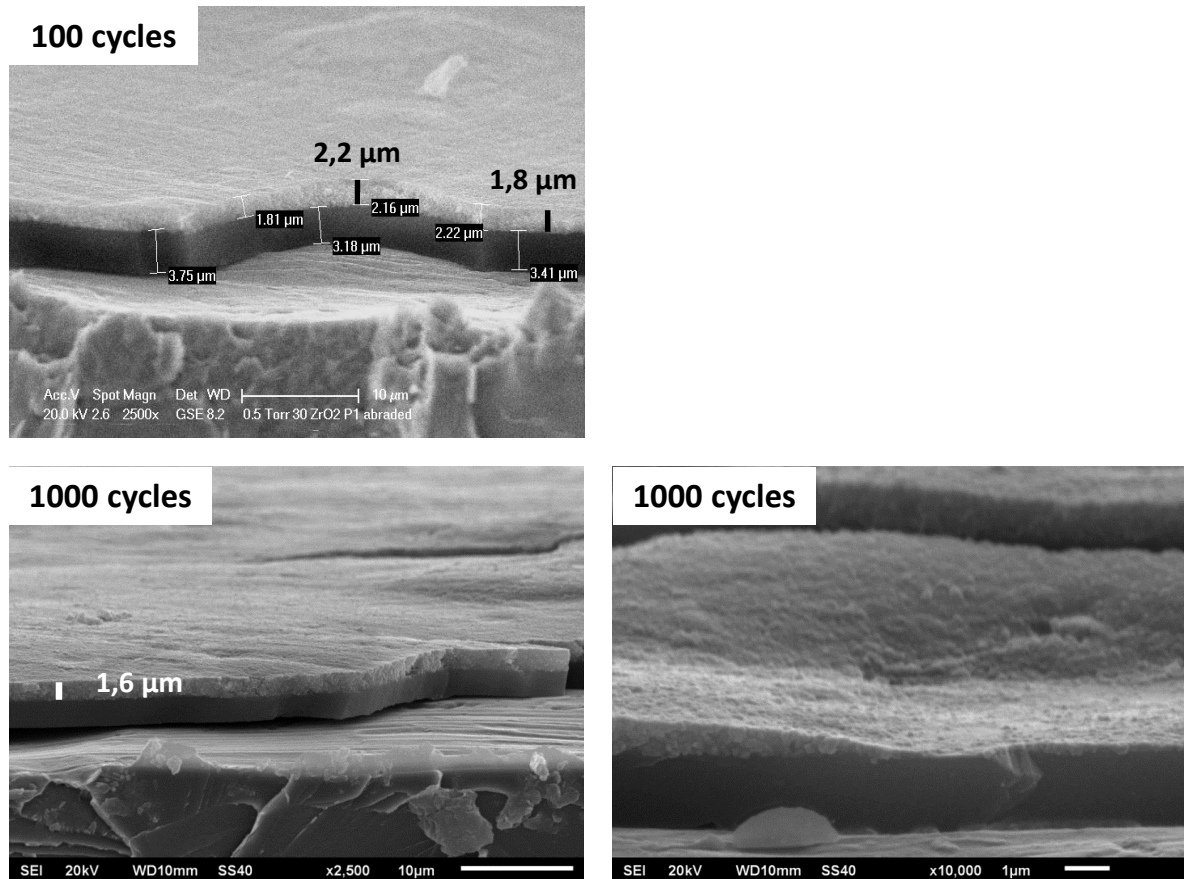


Figure 59 : Micrographies MEB et MEB environnemental de la vue en coupe du revêtement architectural ; couche chargée 30ZrO₂ après test Taber

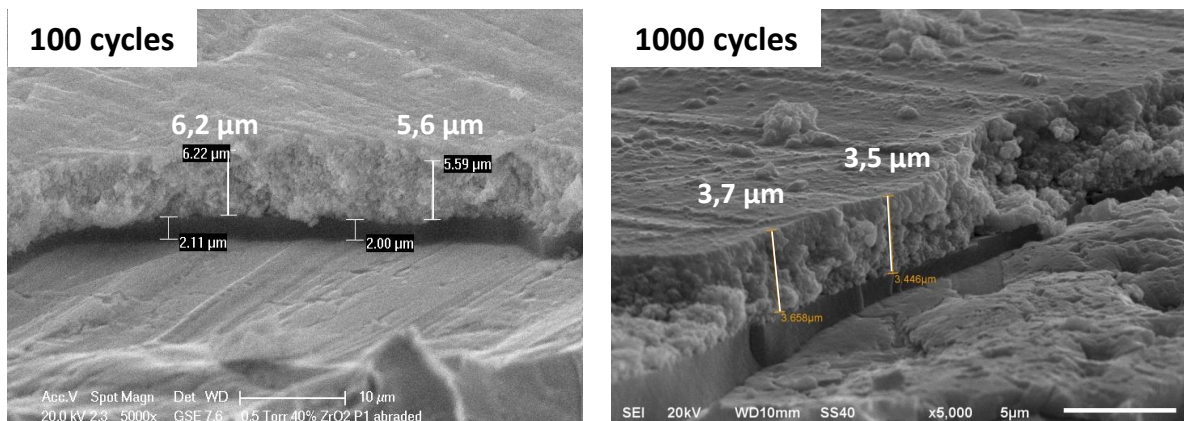


Figure 60 : Micrographies MEB et MEB environnemental de la vue en coupe du revêtement architectural ; couche chargée 40ZrO₂ après test Taber

Ces conditions d'usure abrasive sont assez sévères pour provoquer des dommages significatifs, mais insuffisantes pour arracher complètement les revêtements architecturés. Toutefois, une étude microscopique approfondie de la vue en coupe des surfaces abrasées après 1000 cycles d'abrasion montre que les deux revêtements sont endommagés et que des défauts plus sévères sont discernables dans le revêtement avec la couche chargée 30ZrO₂, de taux de charge plus faible et de

plus faible épaisseur. En effet, une élimination totale de la couche chargée est observée dans certaines zones. Ceci est illustré sur la micrographie de droite de la Figure 59, où seule la couche primaire n'est pas endommagée et est conservée avec une épaisseur de 2 μm . Afin de compléter les caractérisations microstructurales, des observations de la surface du revêtement endommagé ont été effectuées. La Figure 61 présente des micrographies MEB des surfaces endommagées après le test d'abrasion Taber.

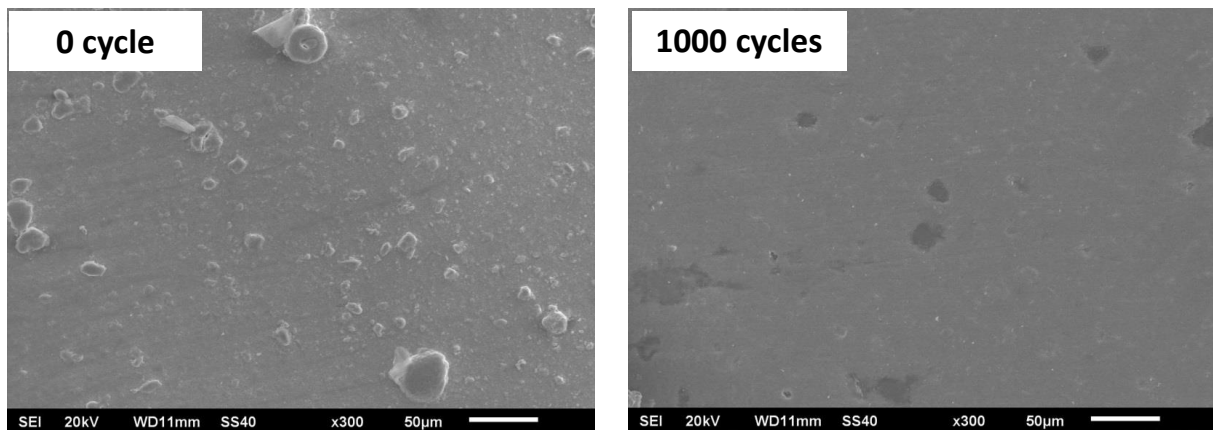


Figure 61 : Micrographies MEB de la surface du revêtement architectural ; couche chargée 30ZrO_2 avant (0 cycle) et après test Taber (1000 cycles)

La diminution de la teneur en zircone conduit à la formation de défauts localisés sous forme de défauts ponctuels. A plus fort grandissement d'un de ces défauts, l'image montre l'enlèvement de la couche chargée (Figure 62) découvrant ainsi la couche primaire. La conservation de la couche primaire sur le substrat métallique est démontrée par l'absence de la topographie du substrat.

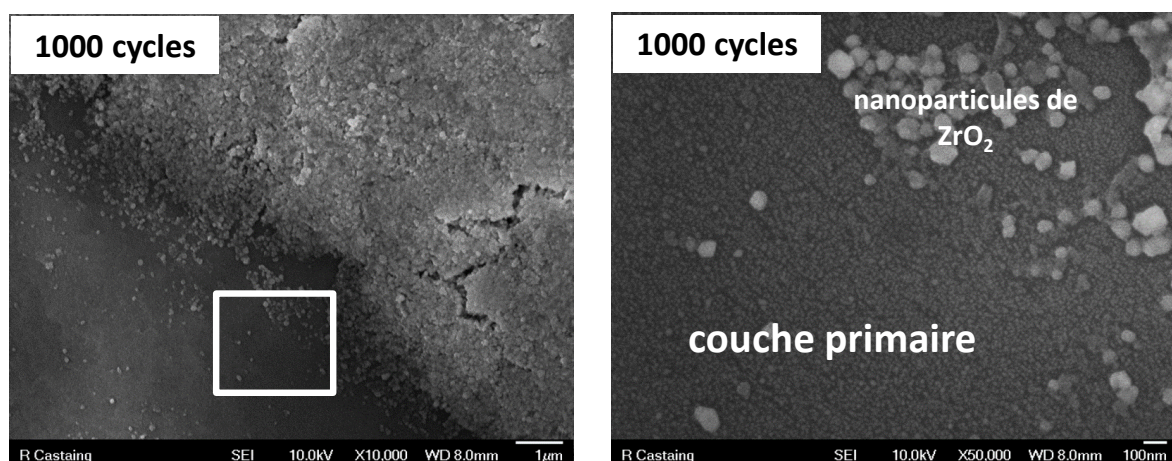


Figure 62 : Micrographies MEB-FEG d'un défaut ponctuel de la surface du revêtement architectural ; couche chargée 30ZrO_2 après test Taber (1000 cycles)

Le revêtement architectural de couche chargée 40ZrO_2 présente un faciès d'usure différent (Figure 63). En effet, une usure hétérogène est mise en évidence par des différences de contraste observées en électrons secondaires et due à la topographie de l'échantillon.

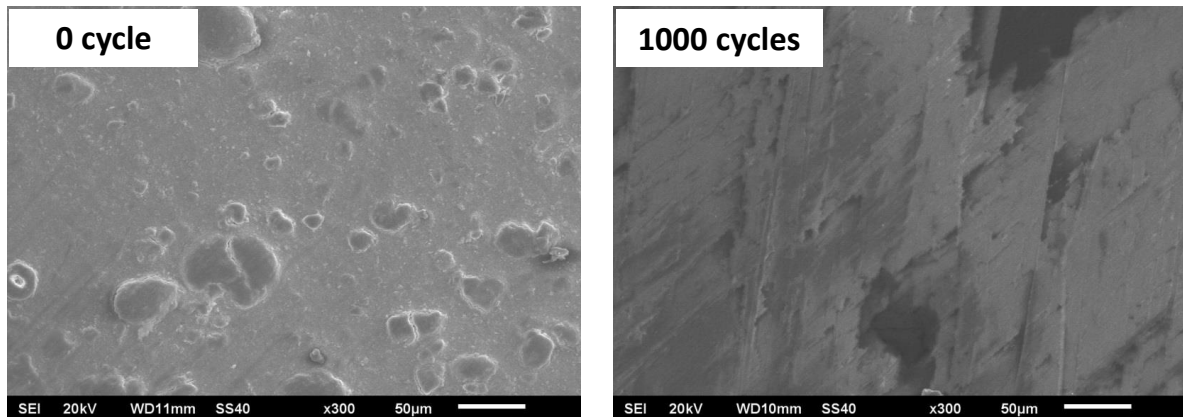


Figure 63 : Micrographies MEB de la surface du revêtement architectural ; couche chargée 40ZrO_2 avant (0 cycle) et après test Taber (1000 cycles)

La Figure 64 représente une zone caractéristique du revêtement de couche chargée 40ZrO_2 située dans la trace d'usure après 1000 cycles d'abrasion Taber. L'observation est effectuée à faible grossissement (X 150) afin de mieux caractériser les deux zones contrastées. Les zones de plus haut relief apparaissent plus claires sur la micrographie et sont attribuées à une épaisseur de revêtement plus élevée, tandis que les zones de plus faible relief apparaissent plus sombres et sont attribuées à une épaisseur de revêtement inférieure. Comme cela avait été observé dans la micrographie de la vue en coupe, la présence de nanoparticules de zircone dans la région de plus faible épaisseur est confirmée par l'analyse de la composition chimique de la couche chargée par analyse EDX (Figure 65) et analyse d'images à plus fort grossissement (micrographies à droite de la Figure 64). Que ce soit dans les zones claires ou sombres, la zircone est caractérisée et présente sous forme de nanoparticules.

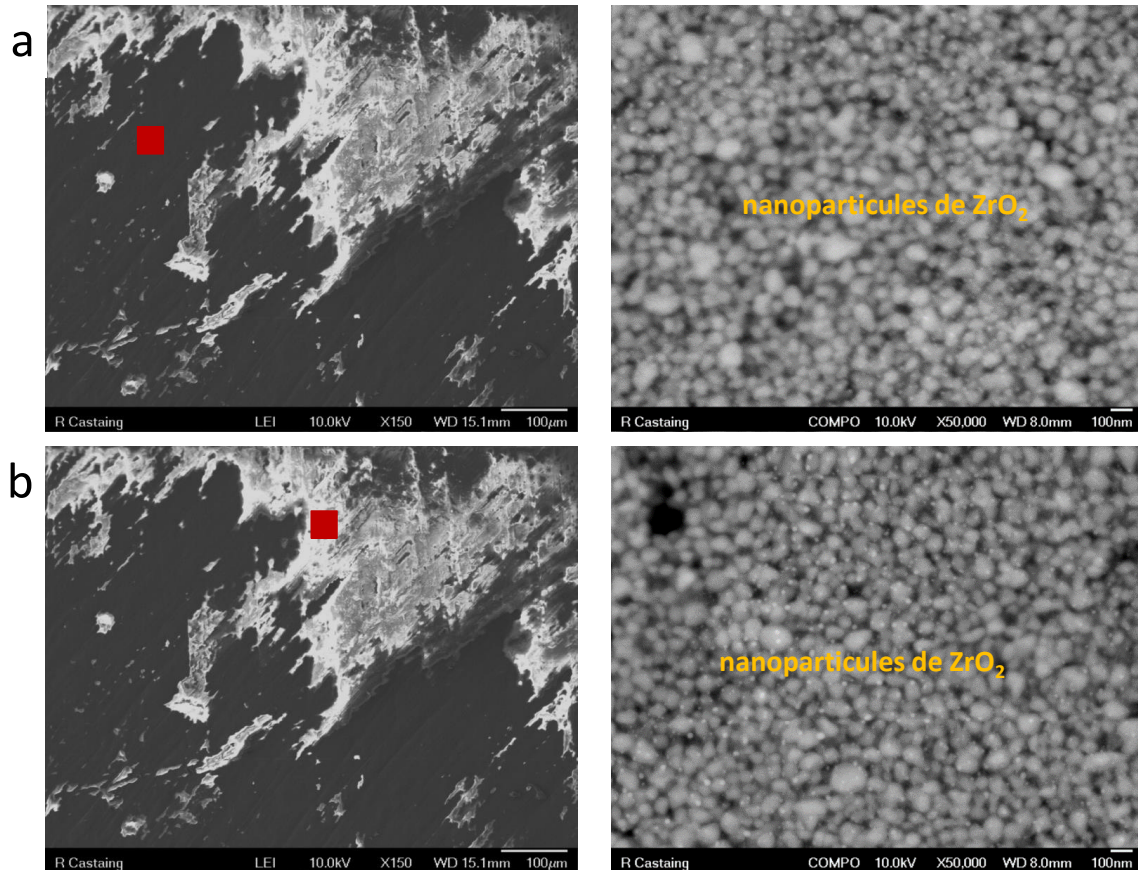


Figure 64 : Micrographies MEB et MEB-FEG de la surface du revêtement architecturé ; couche chargée 40ZrO_2 après 1000 cycles d'abrasion Taber ; analyse chimique EDX dans la zone de plus faible (a) et grande (b) épaisseur. Les micrographies de droite sont les agrandissements des zones repérées par les carrés rouges

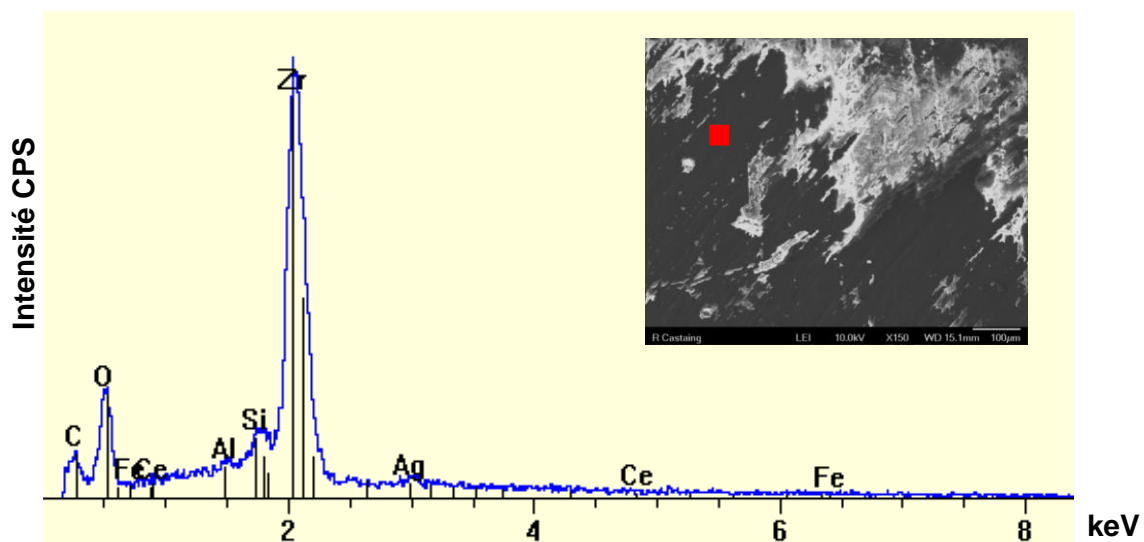


Figure 65 : Spectre EDX dans la trace d'usure dans la zone de plus faible épaisseur

Il est intéressant de remarquer que lors des essais d'abrasion, le revêtement de couche chargée 40ZrO_2 est compressé sous l'action de la charge et une couche compactée est formée. La Figure 66, présentant le revêtement en coupe, montre clairement la présence d'une couche compactée en extrême surface au cours des cycles d'abrasion, signature de l'action mécanique des meules abrasives.

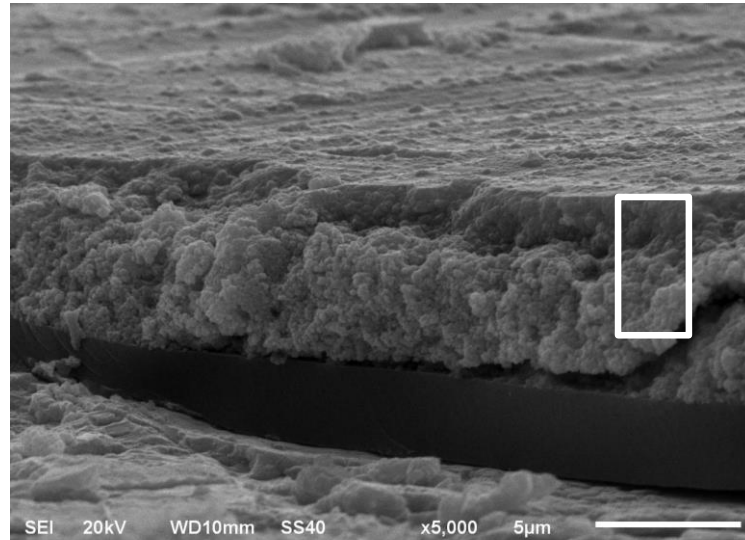


Figure 66 : Micrographie MEB de la vue en coupe de la fracture du revêtement architectural ; couche chargée 40ZrO_2 après 1000 cycles d'abrasion Taber

La Figure 67 est une micrographie MEB de la vue en coupe du revêtement de couche chargée 40ZrO_2 . Les différences de contraste en électrons rétrodiffusés sont dues à la composition chimique de l'échantillon. En effet, la couche chargée apparaît en blanc, le zirconium étant un élément chimique possédant un numéro atomique élevé et produisant davantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible (couche hybride). L'épaisseur de compactage de la couche chargée est estimée à environ $2\text{ }\mu\text{m}$ (Figure 67a). De plus, l'image MEB-FEG de la Figure 67b montre le gradient de la densité de compactage de la couche : de plus en plus importante de la profondeur jusqu'à l'extrême surface du revêtement. En effet, les agrégats de nanoparticules sont bien définis puis de moins en moins distincts à l'approche de l'extrême surface ayant subi l'action mécanique des meules. Ces deux coupes préparées de façon différente pour l'observation microscopique, mettent bien en évidence la présence d'une couche compactée.

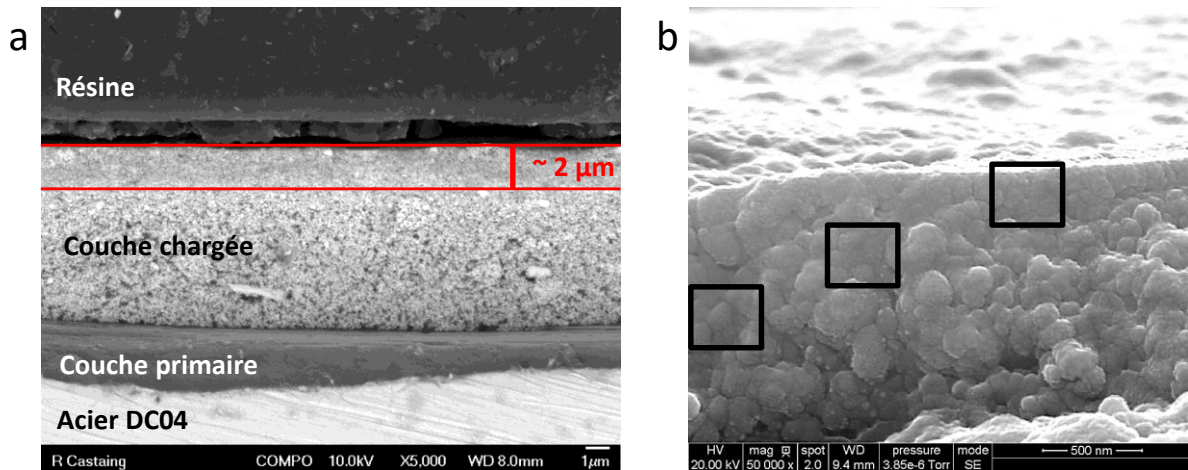


Figure 67 : Micrographies MEB-FEG de la vue en coupe du revêtement architectural ; couche chargée 40ZrO_2 après 1000 cycles d'abrasion Taber ; enrobage (a) et fracture (b)

L'effet de la charge sur l'épaisseur du revêtement montre une influence significative du niveau d'endommagement des revêtements lors des cycles d'abrasion. Compte tenu des résultats expérimentaux, il est possible de conclure que, selon le système de protection anti-usure, les particules abrasives de la meule auront différentes actions. Elles produiront soit une série de défauts localisés dans le cas des revêtements plus minces, ou permettront la formation d'une couche de protection compacte par abrasion mécanique.

5.2. Caractérisations mécaniques

Les propriétés mécaniques de la couche chargée du revêtement architectural à 40 % en zircone ont été déterminées par nanoindentation selon les paramètres décrits dans la partie expérimentale. Ces tests ont permis de calculer les valeurs de module d'élasticité E et de dureté H de la couche chargée avant et après compactage par abrasion Taber. La courbe d'indentation de la couche chargée avant test Taber est présentée en Figure 68. Le revêtement est testé à une charge normale maximale de $150\text{ }\mu\text{N}$ avec des vitesses de charge et décharge égales à $300\text{ }\mu\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$. Entre la charge et la décharge, un palier d'une durée de 30 secondes est appliqué. Les deux indents effectués sont espacés de $20\text{ }\mu\text{m}$. La charge normale maximale, fixée à $150\text{ }\mu\text{N}$, engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est d'environ 200 nm pour une épaisseur de revêtement d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$. Dans ces conditions, un fluage de $11 \pm 3\%$, une dureté moyenne de $345 \pm 105\text{ MPa}$ (32 ± 10 Vickers) et un module élastique moyen de $6 \pm 2\text{ GPa}$ ont été mesurés. Ces valeurs sont très dispersées en raison de la présence d'agglomérats en surface du revêtement architectural.

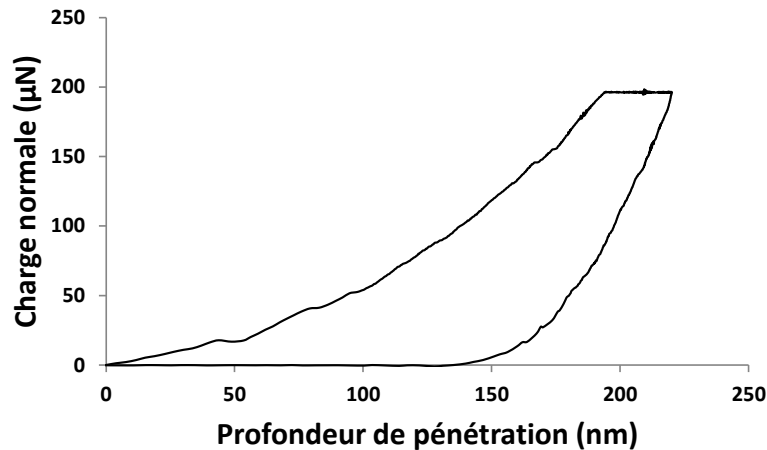


Figure 68 : Courbe d'indentation effectuée sur le revêtement architectural ; couche chargée 40ZrO_2 avant test Taber

La courbe d'indentation de la couche chargée compactée après test Taber est présentée en Figure 69. Le revêtement est testé à une charge normale maximale de 150 μN avec des vitesses de charge et décharge égales à $300 \mu\text{N}.\text{min}^{-1}$. Entre la charge et la décharge, un palier d'une durée de 120 secondes est appliqué. Les deux indents effectués sont espacés de 40 μm . La charge normale maximale, fixée à 150 μN , engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est d'environ 200 nm . Dans ces conditions, un fluage de $12 \pm 3 \%$, une dureté moyenne de $227 \pm 16 \text{ MPa}$ (21 ± 1 Vickers) et un module élastique moyen de $6,6 \pm 0,2 \text{ GPa}$ ont été mesurés.

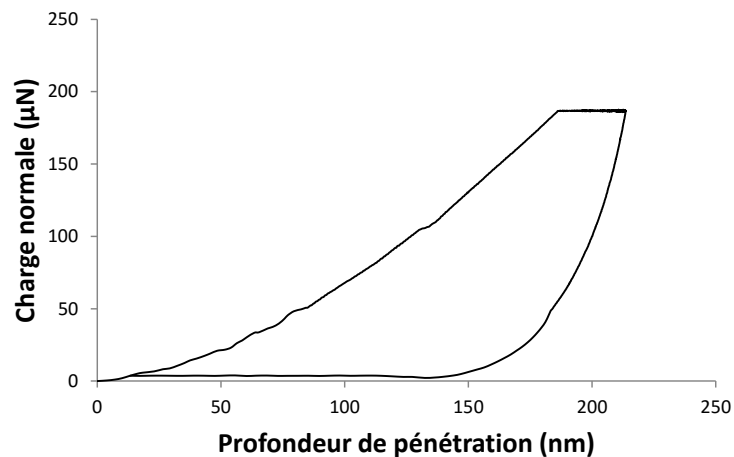


Figure 69 : Courbe d'indentation effectuée sur le revêtement architectural ; couche chargée 40ZrO_2 après 1000 cycles d'abrasion Taber

La rigidité d'un matériau, exprimée par le module élastique, est sa résistance à une déformation élastique. La Figure 70 présente l'évolution des propriétés mécaniques de la couche chargée et de la couche compactée. Le module élastique moyen de la couche chargée est comparable à celui de la couche compactée en tenant compte de la dispersion des valeurs. Une légère augmentation du module élastique indiquerait cependant que la compaction de la couche

renforce la propriété de résistance du matériau à la déformation, ce qui dans les tests anti-usure permet d'envisager la déformation sous contrainte.

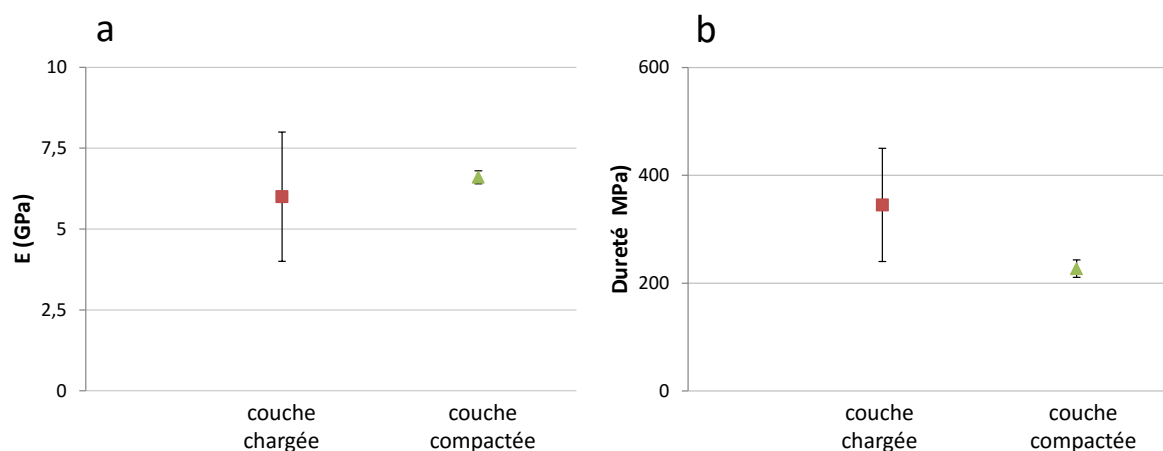


Figure 70 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la nature des couches testées ; module d'élasticité (a) dureté (b)

Par définition, la dureté d'un corps est généralement définie comme étant la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur, l'indenteur. Elle est calculée par le rapport de la force appliquée sur une surface représentative de la zone indentée. Dans ces conditions de test, la dureté est plus faible pour la couche compactée. Cette tendance peut être liée à la microstructure de la couche chargée. Malgré le renfort de la matrice par des charges, si la couche compactée, initialement de nature poreuse, n'est pas fortement compactée, un phénomène de glissement des particules sous la charge de l'indent peut s'opérer. Le matériau est plus raide mais rentre plus rapidement en déformation plastique, ce qui est caractéristique d'un matériau pulvérulent. Le Tableau 17 reprend les valeurs de module d'Young et de dureté des différentes couches analysées.

		couche chargée	couche chargée compactée
E (GPa)	Moyenne	6	6,6
	Ecart	2	0,2
H (MPa)	Moyenne	345	227
	Ecart	105	16
HV (Vickers)	Moyenne	32	21
	Ecart	10	1

Tableau 17 : Valeurs de module d'Young et de dureté obtenues après test de nanoindentation des différentes couches du revêtement architectural de monocouche chargée 40ZrO_2

5.3. Etude par SIE de l'influence de l'usure mécanique

La technique utilisée pour l'étude des processus de corrosion est la spectroscopie d'impédance électrochimique. Elle permet de suivre l'évolution d'un système au cours du temps et d'identifier les mécanismes se déroulant aux interfaces substrat / revêtement et revêtement / électrolyte. A travers cette analyse, nous pourrions obtenir des informations sur le pouvoir protecteur d'un revêtement dans des électrolytes corrosifs. Les diagrammes de Bode sont une représentation des données d'impédance et seront utilisés dans ce travail.

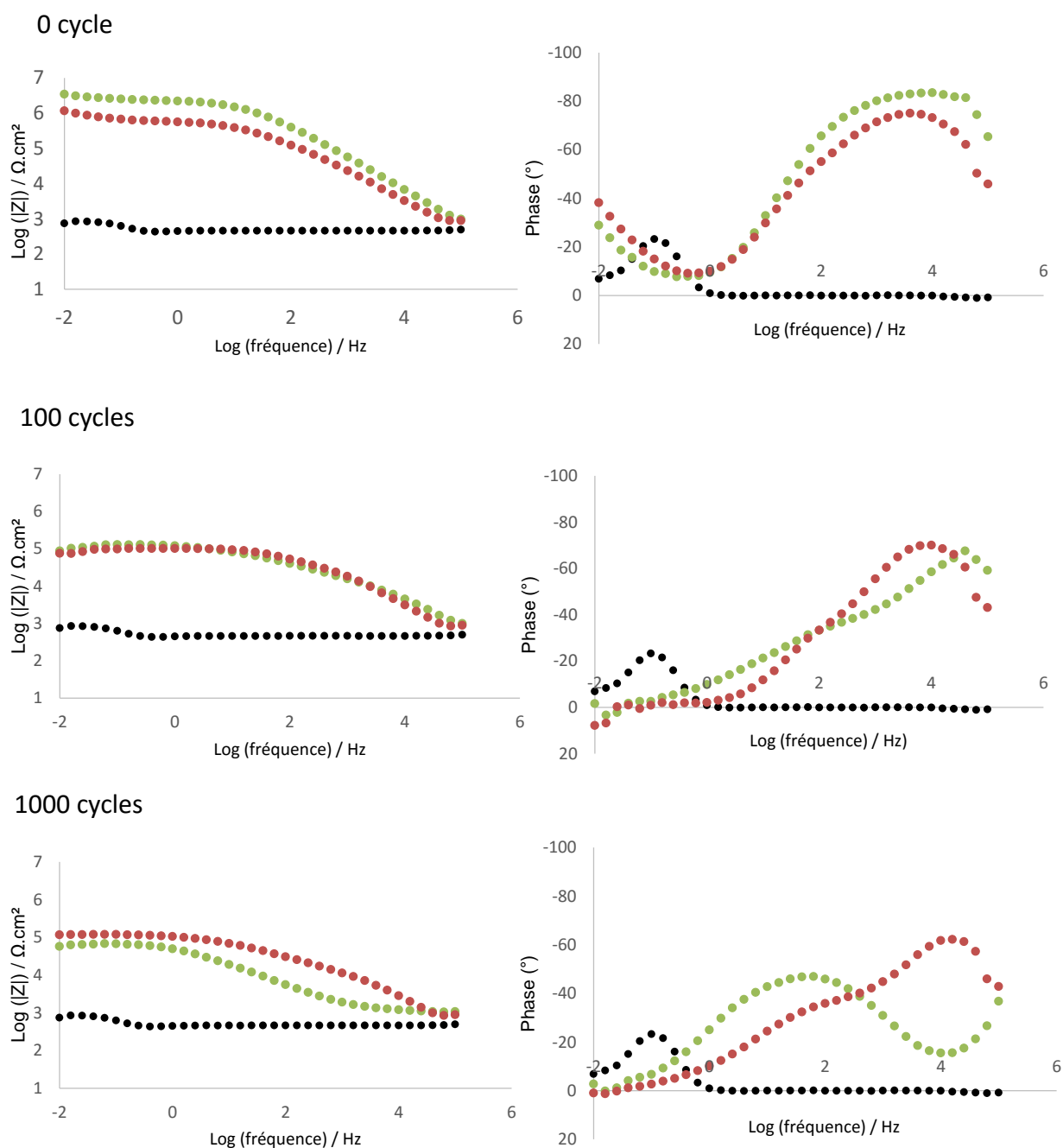


Figure 71 : Diagrammes de Bode de l'acier DC04 non revêtu ● et revêtu par le revêtement de couche chargée 30ZrO₂ ● et 40ZrO₂ ● après 0, 100 et 1000 cycles d'abrasion dans une solution de Na₂SO₄ à 0,3 %

Les propriétés électrochimiques du revêtement ont été évaluées à l'instant initial, c'est-à-dire avant le test Taber et à des étapes intermédiaires durant le test. Afin d'approfondir la compréhension du processus de dégradation, les diagrammes obtenus par la représentation de Bode ont été tracés pour trois étapes du processus qui sont les étapes à 0, 100 et 1000 cycles. Un même échantillon est utilisé pour suivre sa détérioration mécanique progressive au cours des cycles d'abrasion Taber. On s'affranchit ainsi des éventuelles différences de propriétés initiales d'un échantillon à l'autre. Une cellule électrochimique amovible a été utilisée pour permettre, d'une part, d'effectuer la mesure d'impédance et d'éliminer l'eau adsorbée par le matériau par un séchage à 45°C et, d'autre part, de continuer le test. L'électrolyte est une solution aqueuse à 0,3 % de Na_2SO_4 .

La Figure 71 montre les diagrammes d'impédance des échantillons non abrasés et abrasés après 100 et 1000 cycles sous une charge appliquée de 250 g et des roues abrasives de type CS10. Les diagrammes des échantillons étudiés, avec la monocouche 30ZrO_2 (points verts) et monocouche 40ZrO_2 (points rouges), sont similaires avant l'essai d'abrasion. Les valeurs du module de l'impédance dans la gamme des basses fréquences à 0,01 Hz sont significativement plus élevées, respectivement de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour la monocouche 40ZrO_2 et monocouche 30ZrO_2 , par rapport au substrat d'acier nu (points noirs) de module d'impédance $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Le palier présent à basse fréquence (0,01 Hz) correspond à la résistivité globale du système, $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, correspondant à 0 cycle à la valeur de la résistivité du revêtement ($R_{\text{sol-gel}}$). Le déphasage présente une seule constante de temps observée à haute fréquence à 10^5 - 10^2 Hz pour une phase à -75° et -85° correspondant respectivement au revêtement architecturé de monocouche 40ZrO_2 et monocouche 30ZrO_2 . Cette constante de temps est liée aux propriétés barrière et diélectriques des revêtements. Ces valeurs sont comparables à celles reportées dans la bibliographie [65] et révèlent que le revêtement présente une bonne propriété barrière vis-à-vis de la pénétration de l'électrolyte (la comparaison de ces résistivités à celles observées dans la bibliographie est difficile à effectuer, car cette valeur est fonction de l'épaisseur de dépôt, de l'électrolyte utilisé et de la durée d'immersion dans la solution corrosive). On aurait pu s'attendre à ce que les valeurs de module d'impédance augmentent avec l'épaisseur globale de l'architecture (donc la charge), mais les valeurs initiales du module impédance semblent dépendre de la microstructure des systèmes protecteurs.

Après 100 cycles d'abrasion (Figure 71), la dégradation des revêtements sous l'action mécanique des meules et la pénétration de l'électrolyte qui s'en suit conduisent à la réduction des propriétés protectrices. En effet, les valeurs du module de l'impédance des systèmes diminuent d'environ une décade par rapport à celle mesurée à 0 cycle. Malgré les différences d'épaisseur de revêtement, les valeurs du module de l'impédance à basse fréquence demeurent comparables (environ $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) jusqu'à 1000 cycles abrasion (Figure 71). A 1000 cycles, on observe cependant de

très légères différences de propriétés de protection contre la corrosion des deux revêtements, qui peuvent être expliquées par les observations de la microstructure. Les Figure 59 et Figure 60 montrent les différences d'épaisseur entre les deux couches chargées 30ZrO_2 et 40ZrO_2 , respectivement d'une valeur inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$ et à $3\text{-}4\text{ }\mu\text{m}$ après 1000 cycles d'abrasion. Il est intéressant de noter que le revêtement de couche chargée 40ZrO_2 maintient, même après 1000 cycles d'abrasion, une valeur d'impédance plus élevée dans la gamme de moyenne et haute fréquence, comparé au revêtement de couche chargée 30ZrO_2 . La couche de plus faible épaisseur de ce dernier constitue une voie préférentielle de pénétration de l'électrolyte dans le substrat. Après augmentation du nombre de cycles (1000 cycles), le maintien d'une valeur d'impédance globale constante à relativement basse fréquence montre que les revêtements conservent un pouvoir protecteur qui limite la propagation de la corrosion. De meilleures propriétés de résistance à l'usure sont donc attendues pour l'échantillon contenant la plus forte teneur en nanoparticules.

L'effet de la dégradation mécanique et de l'absorption de liquide dans le revêtement est plus remarquable sur le diagramme de la réponse obtenue pour le déphasage. Concernant l'échantillon à 40 % de nanoparticules de zircone, l'intensité de la constante de temps à haute fréquence diminue de -75° à -70° et une seconde constante de temps apparaît à moyenne fréquence à environ 1.10^2 Hz après 100 cycles, également observable après 1000 cycles. Ce phénomène est accompagné par un déplacement du maximum du déphasage vers les hautes fréquences (1.10^4 Hz). L'apparition d'une seconde constante de temps est la preuve que l'électrolyte commence à pénétrer le revêtement jusqu'à entrer en contact avec le substrat occasionnant l'apparition d'une nouvelle résistance à l'interface substrat / revêtement. Si l'on considère à présent l'échantillon à 30 % de nanoparticules de zircone, deux constantes de temps sont clairement visibles après 100 cycles : la première dans la gamme de moyenne et haute fréquence et la deuxième autour de 1.10^2 Hz . Après 1000 cycles, un maximum pratiquement symétrique est présent autour de 50 Hz . Pour ce dernier échantillon, sa contribution aux propriétés barrière sur l'impédance globale semble devenir négligeable après 1000 cycles.

De façon générale, l'abrasion progressive des revêtements favorise la formation de défauts localisés, une réduction d'épaisseur et par conséquent une augmentation de la perméabilité à l'eau et aux ions avec le nombre de cycles. Les Figure 61 et Figure 63 illustrent la morphologie des défauts expliquant les différences de comportement de protection contre la corrosion des revêtements. De plus, sur la Figure 62, la micrographie MEB montre que la couche chargée est totalement enlevée et ne joue plus le rôle de revêtement anti-usure. D'autre part, en accord avec les Figure 64, Figure 66 et Figure 67, la couche compactée du revêtement chargé à 40 % massique de zircone a permis d'obtenir des valeurs d'impédance électrochimique plus élevées, et ainsi d'accroître la durabilité de

la couche hybride protectrice. En effet, les particules de zircone du revêtement de couche chargée 40ZrO_2 permettent de maintenir un certain effet de barrière contre sa perméabilité à l'eau et aux ions.

En conclusion, des systèmes architecturés pour la protection anticorrosion et anti-usure ont été caractérisés par une méthode innovante qui combine les tests d'usure Taber, les observations microstructurales et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'intérêt de cette combinaison pour évaluer l'influence de l'usure abrasive sur les propriétés anticorrosion a été démontré sur des revêtements architecturés de nature nanocomposite élaborés par voie sol-gel et de faible épaisseur.

6. Conclusion

Il a été montré la faisabilité d'un revêtement architecturé composé d'une bicouche primaire présentant des propriétés barrières prometteuses et d'une mono- ou une bicouche chargée densifiée en extrême surface sur acier DC04 à différents taux de charge.

L'architecture est basée sur un gradient de concentration de l'hybride et de nanoparticules de zircone contenues dans une matrice alumino-silicatée bien adaptée aux propriétés recherchées. Les tenues en corrosion sont encore insuffisantes en regard de l'objectif visé, mais la densification en extrême surface de la matrice alumino-silicatée est un moyen d'optimisation prometteur et innovant pour l'atteinte des propriétés recherchées. Nous avons pu montrer lors des essais de traitement laser cette potentialité.

Les conditions de test d'abrasion définies dans ce travail sont bien appropriées à ces revêtements de faible épaisseur. Comme la dégradation du revêtement produite par les meules abrasives résulte plutôt en un amincissement de la couche, ce critère ne suffit pas à évaluer la diminution des propriétés anticorrosion des revêtements hybrides organiques-inorganiques abrasés. L'estimation du niveau de dégradation des échantillons a donc été entreprise au travers d'observations microstructurales et de mesures électrochimiques. La perte de protection contre la corrosion de la couche la plus faiblement chargée en oxyde de zirconium a été attribuée à la formation de défauts localisés après l'enlèvement de la couche. Au contraire, la couche la plus fortement chargée en zircone a montré un comportement anticorrosion et anti-usure intéressant avec la formation d'une couche compactée en extrême surface fournissant un effet barrière à la pénétration de l'eau et des ions. Des caractérisations mécaniques supplémentaires sur les différentes

couches constitutives de l'architecture pourraient encore donner des informations sur l'évolution des propriétés mécaniques (module d'Young et dureté).

Dans ce travail, nous avons démontré que la technologie sol-gel offre la possibilité d'élaborer des systèmes architecturés innovants pour la protection anticorrosion et anti-usure sur un substrat en acier très sensible à la corrosion. Une optimisation des différentes couches constitutives de l'architecture reste possible, celle-ci sera abordée dans le chapitre suivant.

Chapitre IV - Vers des revêtements architecturés optimisés

Dans le but d'améliorer les performances anticorrosion du revêtement architecturé, une étude sur la formulation de la couche primaire est nécessaire à la compréhension de ses propriétés. Ainsi, il sera évalué l'effet des différents paramètres d'élaboration du sol de la couche primaire. L'effet de la concentration en inhibiteur, du rapport $R_{Si/Al}$, du taux d'hydrolyse et du traitement thermique sur les propriétés anticorrosion des revêtements sera discuté au travers d'analyses par spectroscopie RMN et par des tests d'immersion des substrats revêtus. La couche épaisse chargée fera également l'objet d'une étude approfondie sur notamment l'amélioration de la mise en suspension de nanoparticules de zircone uniformément réparties dans le revêtement.

1. Optimisation de la couche primaire

L'objectif de cette partie est de dépasser significativement les 100 heures de tenue en immersion dans l'eau de ville à 60 °C obtenues avec la bicouche primaire issue du sol S1,7_H11_5.10⁻² traitée 4 h à 150 °C et décrite au chapitre III.

Dans cette formulation, le nitrate de cérium est utilisé comme inhibiteur de corrosion à la concentration de 0,05 mol.L⁻¹. Il a été montré dans la bibliographie que pour des systèmes ASB/GPTMS/Ce(NO₃)₃ sur substrat d'aluminium [69] et sur substrats d'acier martensitique [70], 0,01 mol.L⁻¹ est la concentration en cérium optimale à ne pas dépasser au risque de détériorer les propriétés barrière mais également mécaniques des dépôts élaborés par voie sol-gel. Lors des premiers travaux de cette thèse, ces systèmes ont été testés sur substrat d'acier DC04 et conduisent à de très faibles propriétés anticorrosion évaluées en immersion, entre 7 et 24 h, et révèlent une réactivité plus grande du substrat d'étude.

Il sera donc intéressant d'examiner si la diminution de la quantité de cérium à une valeur de 0,01 mol.L⁻¹ a un effet sur les propriétés anticorrosion de la bicouche primaire.

Le rapport $R_{Si/Al}$ et le taux d'hydrolyse $H_{eau/M(OR)}$ sont également des paramètres clés dans l'élaboration du sol. Ils permettent respectivement de jouer sur le ratio organique / inorganique et l'hydrolyse complète des alcoxydes qui va avoir un rôle important dans la cinétique des réactions et dans la morphologie finale du matériau. Une modification de ces paramètres fera l'objet de deux points traités dans cette partie. Parmi les paramètres du procédé de mise en œuvre du revêtement, la température de traitement thermique peut avoir un effet non négligeable sur les propriétés finales du revêtement. L'effet du traitement thermique sur l'avancement des réactions de polymérisation organique et inorganique du réseau hybride sera suivi par spectroscopie RMN.

1.1. Effet de la concentration en nitrate de cérium

Dans cette étude, il est regardé l'effet de la diminution de la concentration en inhibiteur de corrosion dans le sol sur les propriétés anticorrosion de la couche primaire. Les paramètres d'élaboration du sol S1,7_H11_5.10⁻² pris pour référence sont les suivants :

- $R_{Si/Al} = 1,7$
- $H_{H_2O/M(OR)} = 11$
- $[Ce^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Il a été élaboré un nouveau sol de même composition que celui pris pour référence, hormis la concentration en cérium (III) qui est diminuée à 0,01 mol.L⁻¹ ; il sera noté S1,7_H11_10⁻². La bicouche primaire est obtenue après une étape de centrifugation, un séchage final de 30 minutes à 50 °C et un traitement thermique de consolidation de 2 h à 110 °C. Bien que le revêtement de référence soit consolidé 4 h à 150 °C, il a été choisi d'évaluer en premier l'effet de la concentration. Enfin, les éprouvettes sont caractérisées par des tests d'immersion dans l'eau de ville à 60 °C.

Une coupe du revêtement issu du sol S1,7_H11_10⁻² traité 2 h à 110 °C ainsi que la photographie de l'éprouvette en immersion dans l'eau de ville à 60 °C sont présentées sur la Figure 72.

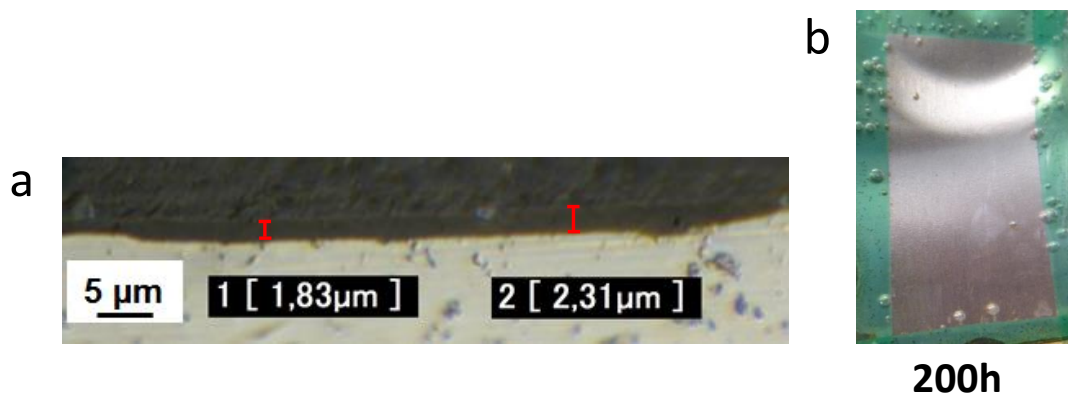


Figure 72 : Micrographie optique en coupe du revêtement issu du sol S1,7_H11_10⁻² 2h 110 °C (a) et évaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C après 200h d'immersion (b)

L'épaisseur du revêtement, de l'ordre de 2-3 µm, est identique à celle mesurée pour le revêtement de référence. Les revêtements élaborés avec une concentration en nitrate de cérium de 0,01 mol.L⁻¹ ont une tenue en immersion d'au moins 200 heures, quatre fois supérieure à celle des revêtements élaborés avec des sols de concentration en cérium de 0,05 mol.L⁻¹ (tenue inférieure à 24 h). Ces résultats vont dans le sens qu'une trop forte concentration en nitrate de cérium peut détruire le réseau organique-inorganique. L'introduction de cérium dans le réseau peut

détériorer les propriétés barrière des revêtements entraînant une déformation du réseau et une diminution des propriétés barrière.

Au vu de ces résultats, deux études ont été menées afin d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la modification de la structure de la matrice hybride organique-inorganique. La première concerne l'effet du rapport $R_{Si/Al}$ et la seconde l'effet du taux d'hydrolyse. L'objectif est d'insérer une plus grande quantité de cérium dans le revêtement afin d'apporter une protection anticorrosion active au substrat très sensible à l'environnement. Et ce qui pourrait impacter favorablement les propriétés finales du matériau.

1.2. Effet du rapport $R_{Si/Al}$

Le sol S1,7_H11_10⁻² de rapport $R_{Si/Al}$ de 1,7 a été élaboré en introduisant les précurseurs GPTMS et AIP avec un rapport $R_{Si/Al}$ de 1,4, c'est la centrifugation effectuée afin d'éliminer des précipités qui diminue la quantité d'aluminium et donc augmente $R_{Si/Al}$ à la valeur de 1,7. L'étude sur la variation du rapport $R_{Si/Al}$ a été réalisée sans étape de centrifugation car elle a également pour but d'observer si les sols deviennent translucides, ce qui permettrait de s'affranchir de cette étape de centrifugation.

Afin d'étudier l'influence du rapport $R_{Si/Al}$ sur les propriétés anticorrosion des revêtements, les concentrations en GPTMS et en AIP ont été modifiées respectivement, de façon à obtenir un rapport $R_{Si/Al} = [GPTMS] / [AIP]$ variant de 2,4 à 7,4. Il s'agit des rapports $R_{Si/Al}$ sans l'étape de centrifugation du sol. La concentration en cérium est de 0,01 mol.L⁻¹ pour tous les sols. Les bicouches primaires sont obtenues après un séchage final de 30 minutes à 50 °C puis un traitement thermique de consolidation de 2 h à 110 °C.

Dans un premier temps, les 2 sols S2,4, et S3,4 ont été élaborés avec une concentration en AIP gardée constante et égale à 0,38 mol.L⁻¹. Le volume final est constant, le taux d'hydrolyse $H_{H_2O/M(OR)}$ varie de 4,3 à 11,2 et le rapport $R_{H_2O/OH}$ varie de 6,8 à 9,7. Le Tableau 18 regroupe les paramètres d'élaboration et caractéristiques physico-chimiques des sols élaborés ainsi que les propriétés en immersion des revêtements. On peut noter que le pH des sols reste acide et que leur viscosité diminue lorsque $H_{H_2O/M(OR)}$ augmente puisque le sol est majoritairement aqueux. Si l'on compare les valeurs de viscosité des sols élaborés au sol de référence S1,4, on peut alors s'attendre à déposer des revêtements d'épaisseur supérieure à 2 µm. Pour rappel, l'épaisseur de revêtement

dépend de la viscosité du sol et de la vitesse employée lors du retrait de l'échantillon, selon la loi de Landau et Levich.

Formulations	[Si] (mol.L ⁻¹)	[Al] (mol.L ⁻¹)	H _{H2O/M(OR)}	R _{H2O/OH}	Viscosité (mPa.s)	pH	Aspect du sol	Tenue (h)
1,4	0,55	0,38	11,2	9,7	5 ± 1	4,7	+	96
2,4	0,94	0,38	6,6	8,2	10 ± 1	4,2	+	96
3,4	1,31	0,38	4,3	6,8	10 ± 1	3,7	++	48
5,4	1,31	0,25	4,7	6,8	12 ± 1	3,8	+++	< 7
7,4	1,31	0,18	4,9	6,8	9 ± 1	3,4	+++	< 7

Tableau 18 : Paramètres d'élaboration, caractéristiques physico-chimiques et propriétés en immersion des revêtements bicouches

- + trouble
 ++ éclaircissement
 +++ translucide

La Figure 73 montre les photographies des éprouvettes revêtues par des revêtements bicouches évaluées en immersion. Le revêtement issu du sol S1,4 a une tenue comparable à celui issu du sol S2,4, jusqu'à 96 heures d'immersion. Ils ont montré un meilleur comportement en immersion que le revêtement issu du sol S3,4 où il n'apparaît néanmoins qu'une piqûre à 48 heures d'immersion. Les paramètres d'élaboration du sol S3,4 sont gardés en référence pour la poursuite de l'étude, car il a été observé un éclaircissement du sol. La quantité d'organique correspondant à la concentration en GPTMS est de 1,31 mol.L⁻¹.

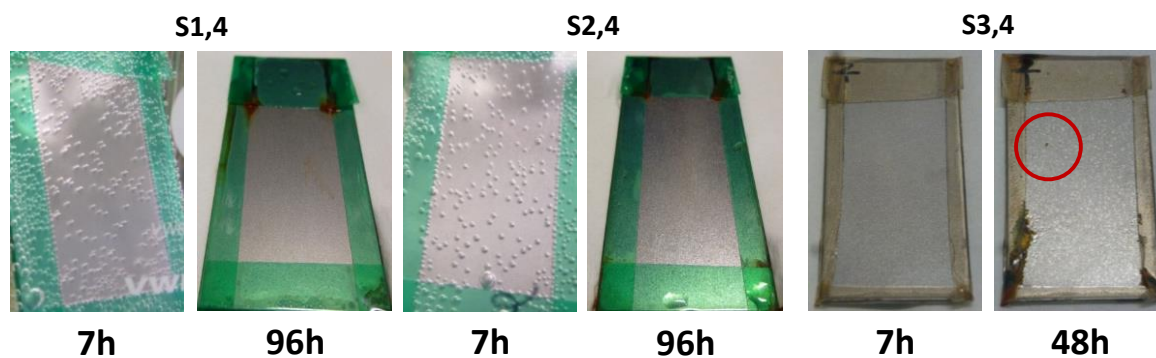


Figure 73 : Evaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C des revêtements de différents rapports Si/Al après 7h et 48h d'immersion

Dans un second temps, afin d'augmenter le rapport $R_{Si/Al}$, la concentration en GPTMS est fixée à $1,31 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration en AIP est quant à elle diminuée. Les sols S5,4 et S7,4 deviennent translucides, une concentration moindre en précurseur d'aluminium, semble avoir un effet sur la transparence du sol. Le volume final est constant, le rapport eau/alcool $R_{H_2O/OH}$ est constant et le taux d'hydrolyse $H_{H_2O/M(OR)}$ varie sensiblement (Tableau 18). On peut noter que la viscosité des sols S2,4 à S7,4 reste proche de 10 mPa.s.

Les propriétés anticorrosion des revêtements bicouches ont été évaluées par immersion dans l'eau de ville à 60 °C. Les photographies des éprouvettes sorties de l'immersion sont données en Figure 74. Comparés aux précédents revêtements et notamment à ceux du revêtement issu du sol S3,4, les revêtements subissent différentes formes de corrosion. Les revêtements issus du sol S5,4 ne sont pas adhérents au substrat dans la mesure où l'on voit un film se détacher du substrat et de la corrosion généralisée apparaître dès 48 heures. Les revêtements issus du sol S7,4 présentent des piqûres à divers endroits dès 7 heures d'immersion.

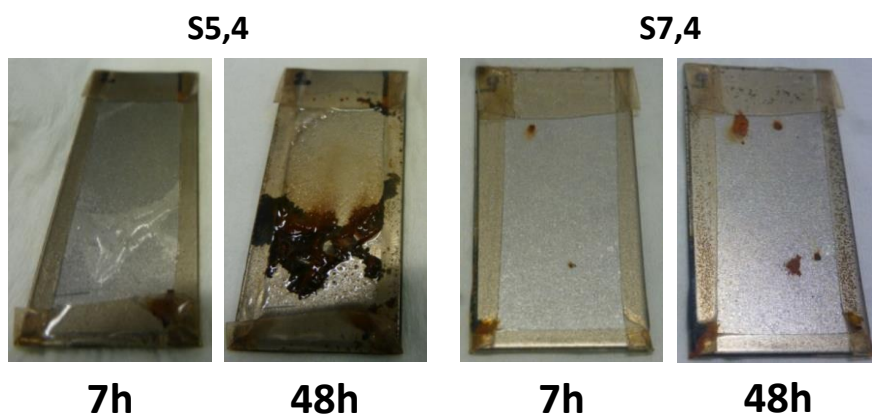


Figure 74 : Evaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C des revêtements de différents rapports Si/Al après 7h et 48h d'immersion

Il n'est pas constaté d'amélioration des propriétés anticorrosion des revêtements en augmentant le rapport $R_{Si/Al}$. Lorsque l'on augmente le rapport $R_{Si/Al}$, la part d'organique augmente, ce qui augmenterait la perméation du revêtement aux solutions corrosives [101]. Dans le cas d'une proportion en inorganique élevée, cas d'un rapport $R_{Si/Al}$ faible et notre cas ici, le réseau est (théoriquement) moins perméable et les résultats en immersion sont plus performants.

La détérioration des propriétés anticorrosion peut venir d'un non recouvrement local du substrat. Les revêtements ont été déposés en mono- et bicouches afin de s'assurer de leur effet couvrant et nivelant mais également de leur homogénéité. La Figure 75 montre la vue surfacique de l'acier DC04 revêtu par une couche primaire de rapport $R_{Si/Al} = 5,4$ constituée soit d'une monocouche (Figure 75a), révélant la microstructure de l'acier, soit d'une bicouche (Figure 75b) recouvrant en

totalité la microstructure de l'acier, les zones de plus faible épaisseur laissent transparaître la microstructure de l'acier.

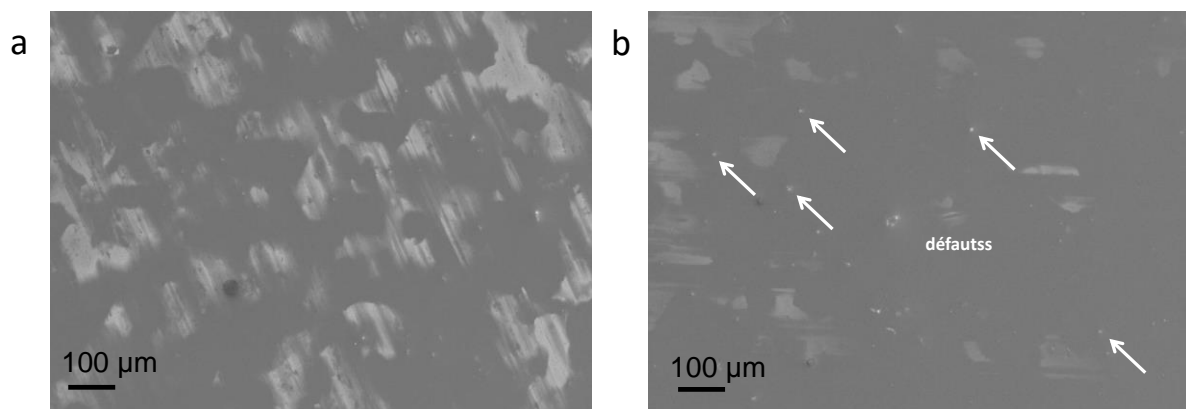


Figure 75 : Micrographies MEB de la surface d'une monocouche (a) et d'une bicouche (b) de rapport $R_{Si/Al}=5,4$ sur acier DC04

Les vues surfaciques de la Figure 75 et les vues en coupe représentées sur la Figure 76 montrent respectivement que les couches primaires sont sans fissure, couvrantes et nivelantes, d'une épaisseur d'environ 2 µm dans le cas de la monocouche et de 5 µm dans le cas d'une bicouche. Ces observations mettent en évidence qu'il est nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante pour combler et niveler la surface de l'acier DC04, puisque la topographie du substrat est irrégulière. Ainsi, l'élaboration de systèmes bicouches permet de s'assurer du bon recouvrement du substrat.

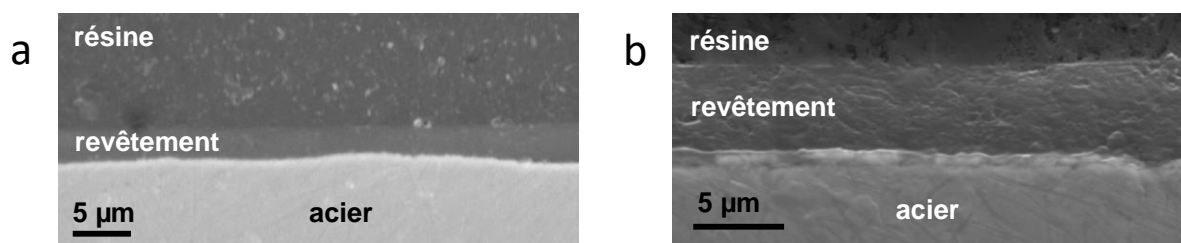


Figure 76 : Micrographies MEB de la vue en coupe d'une monocouche (a) et d'une bicouche (b) de rapport $R_{Si/Al}=5,4$ sur acier DC04

Les revêtements issus des sols S1,4 et S2,4 ont montré les meilleurs résultats avec une tenue en immersion jusqu'à 100 heures. Ils constituent une couche primaire prometteuse quant à l'obtention de bonnes propriétés anticorrosion.

Ainsi les rapports $R_{Si/Al}$ faibles, compris entre 1,4 et 2,4 semblent les mieux adaptés au substrat DC04. Par contre, il est nécessaire d'identifier l'origine de l'aspect trouble des sols, qui peut se traduire par la présence de défauts en surface des revêtements. La Figure 77a présente la micrographie MEB d'un défaut de surface. Ce défaut a été identifié par analyse chimique EDX permettant de visualiser la répartition des éléments en surface (Figure 77b). En particulier, des

composés d'aluminium a priori non dissous dans le sol, de dimension de l'ordre du micromètre, ont été mis en évidence.

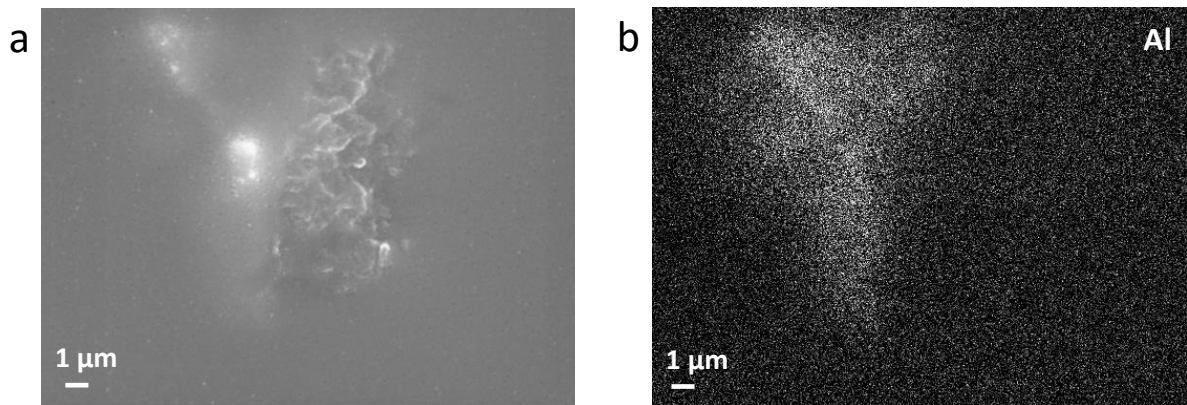


Figure 77 : Micrographie MEB (a) et cartographie EDX (b) de l'élément Al d'une particule à base d'aluminium sur la surface du revêtement

La Figure 78 représente les micrographies optiques de la surface des revêtements issus de S1,4_H11_10⁻² traités pendant 2 h à 110 °C avant centrifugation (Figure 78a) et après centrifugation (Figure 78b). Avant centrifugation, la vue surfacique montre que le revêtement est couvrant et homogène mais présente des défauts attribués à des particules contenant de l'aluminium, après centrifugation les défauts en surface ne sont plus visibles.

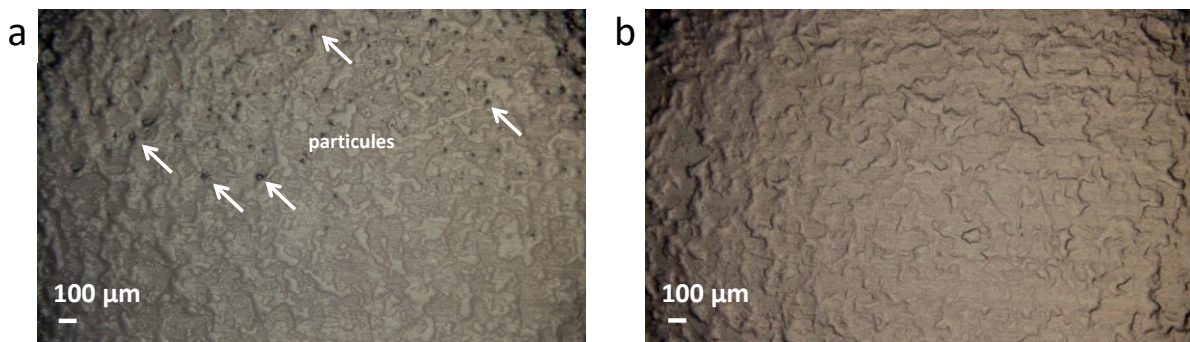


Figure 78 : Micrographies optiques de la surface des revêtements issus des sols S1,4_H11_10⁻² 2h 110 °C déposés en bicouche sur l'acier DC04 sans centrifugation (a) et après centrifugation (b)

Les rapports Si/Al faibles, compris entre 1,4 et 2,4 semblent les mieux adaptés au substrat DC04 mais ils présentent des défauts en surface. Les composés d'aluminium non dissous ont été identifiés à l'origine du trouble dans les sols et des défauts surfaciques des revêtements, ils sont éliminés par une étape de centrifugation. Les propriétés anticorrosion du revêtement bicouche issu du sol S1,7_H11_10⁻² (centrifugé) traité 2 h à 110 °C ont été évaluées à 200 heures (Figure 72) lors du test d'immersion dans l'eau de ville à 60 °C, soit 2 fois supérieures à celle du revêtement sans étape

de centrifugation. Ainsi, l'absence de défauts en surface permet d'améliorer les tenues en immersion. La modification du rapport $R_{Si/Al}$ ayant entraîné une variation du taux d'hydrolyse, ce paramètre variable lors de l'élaboration du sol sera également étudié.

1.3. Effet du traitement thermique

L'étude est menée sur le revêtement le plus performant en immersion, soit, celui issu du sol S1,7_H11_10⁻². Le but de cette étude est de savoir s'il est possible de différencier les structures chimiques de revêtements traités à des températures différentes et établir des corrélations entre la structure des revêtements et leurs propriétés.

Les deux traitements thermiques étudiés dans le chapitre III étant constitués d'une étape de séchage final de 30' à 50 °C puis d'une étape de consolidation de 2 h à 110 °C ou de 4 h à 150 °C, les tests d'immersion ont été réalisés sur le second traitement thermique plus long et plus haut en température. L'épaisseur des revêtements issus des sols S1,7_H11_10⁻² traités 4 h à 150 °C ainsi que la photographie de l'éprouvette en immersion dans l'eau de ville à 60 °C sont présentées sur la Figure 79.

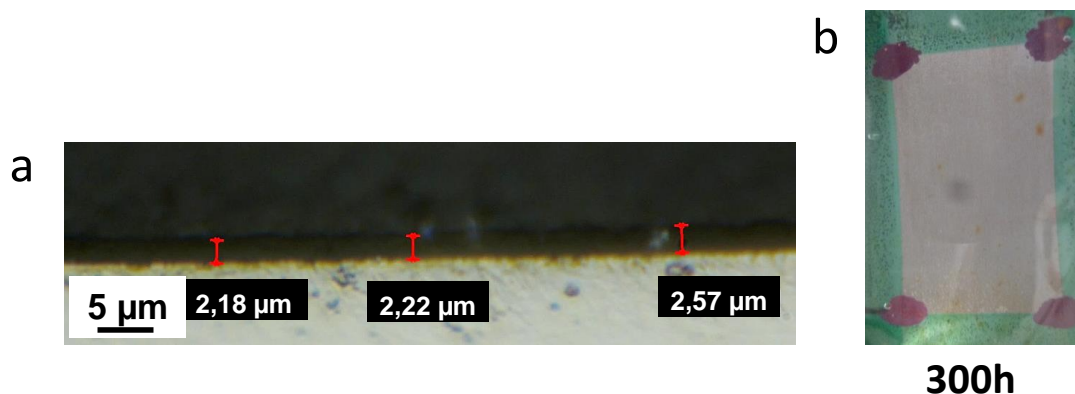


Figure 79 : Micrographie optique en coupe du revêtement issu du sol S1,7_H11_10⁻² 4h 150 °C (a) et évaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C après 300h d'immersion (b)

L'épaisseur de revêtement, de l'ordre de 2-3 µm, est une fois de plus identique à celle mesurée pour les revêtements étudiés précédemment. La tenue en immersion d'au moins 300 heures indique que le traitement thermique joue un rôle sur les propriétés anticorrosion des revêtements. Les valeurs de traitement thermique et de tenue en immersion des systèmes protecteurs étudiés sont répertoriées dans le Tableau 19. Pour une concentration en nitrate de cérium donnée, les revêtements les plus performants en immersion sont ceux traités à 150 °C. Les tenues en immersion sont respectivement de 100 heures contre 300 heures, pour une concentration en nitrate de cérium de 0,05 mol.L⁻¹ ou 0,01 mol.L⁻¹.

Formulations	Traitement thermique de consolidation	Tenue (h)
S1,7_H11_5.10⁻²	2 h 110 °C	< 24
	4 h 150 °C	100
S1,7_H11_10⁻²	2 h 110 °C	200
	4 h 150 °C	300

Tableau 19 : Tenues en immersion des revêtements issus du sol S1,7_H11

Pour comprendre l'effet du traitement thermique sur les revêtements les plus performants, issus des sols S1,7_H11_10⁻² traités 2 h à 110 °C ou 4 h à 150 °C, une caractérisation physico-chimique des xérogels a été réalisée par RMN à l'état solide. Dans le cas de la RMN du ¹³C, les spectres seront comparés à celui obtenu lors de l'hydrolyse acide du GPTMS seul, de façon à se placer dans des conditions de pH proches des sols (pH = 4). L'analyse RMN à l'état solide du ¹³C a été réalisée afin de connaître le degré d'avancement de la polymérisation organique qui a lieu dès l'élaboration du sol et se poursuit pendant la maturation, le séchage puis le traitement thermique. La Figure 80 décrit les différentes réactions impliquant l'ouverture du cycle époxyde reportées par Templin et al. et par Innoncenzi et al. [102,103].

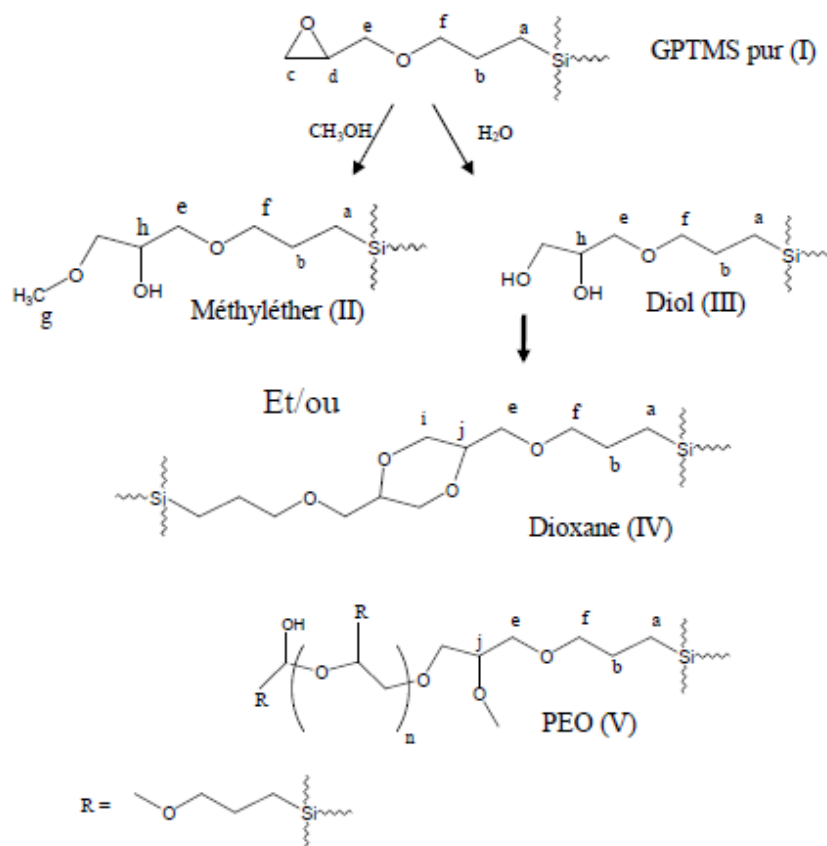


Figure 80 : Réactions impliquant l'ouverture du cycle époxyde du GPTMS

Ces auteurs proposent que le cycle époxyde du GPTMS (I) peut réagir avec le méthanol pour donner un dérivé méthyléther (II) ; en milieu aqueux l'hydrolyse conduit à un dérivé diol (III), la dimérisation de celui-ci donne un dérivé dioxane (IV) enfin un dérivé polyéthylèneoxyde (PEO) (V) est obtenu par polymérisation.

La Figure 81 présente les spectres RMN CP MAS du ^{13}C des trois xérogels. Le spectre du xérogel du GPTMS traité par l'acide nitrique présente les six pics (*a* à *f*) correspondant aux six atomes de carbone chimiquement et magnétiquement différents de la fonction organique du GPTMS et quatre autres pics (*g* à *j*). Les pics *c* et *d* sont attribués aux atomes de carbone du cycle époxyde et les pics *g* à *j* apparaissent lorsque le cycle époxyde s'ouvre. Le milieu acide nitrique a provoqué l'ouverture du cycle époxyde et entraîné des modifications au niveau de l'environnement des atomes de carbone des groupements CH_2 (*c*) et CH (*d*) du cycle époxyde, engendrant ainsi l'apparition de nouveaux pics (*g* à *j*). Ces pics correspondent à la formation de dérivés méthyléther : (*h*) et (*g*), diol : (*h*), dioxane : (*i*) et (*j*) et PEO : (*j*) dans les xérogels suite aux différentes réactions impliquant l'ouverture du cycle époxyde reportées dans la bibliographie.

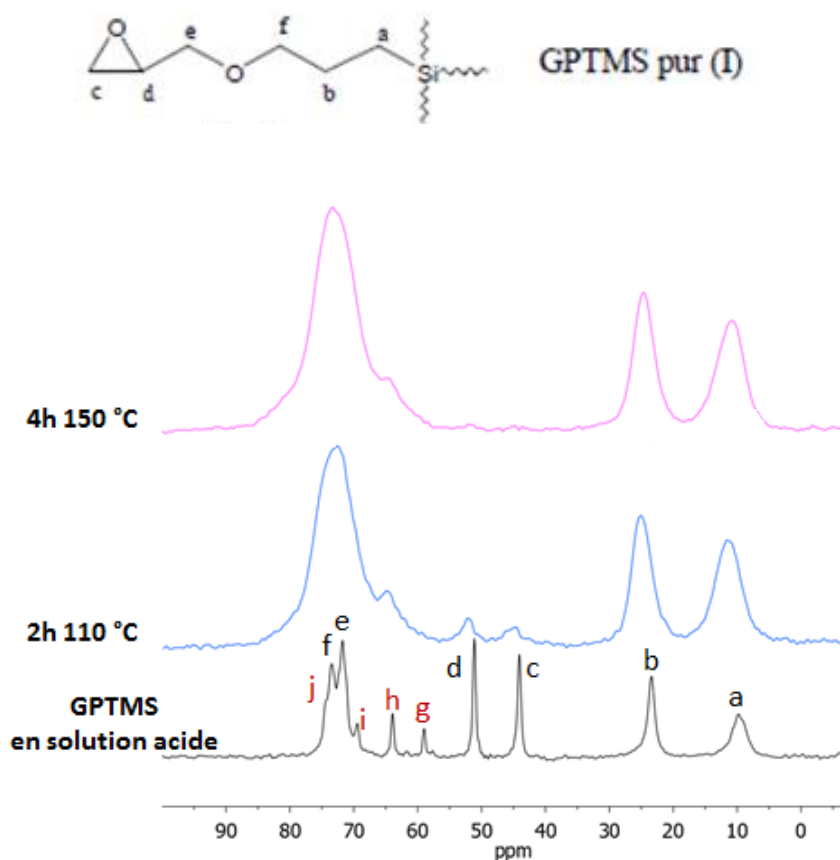


Figure 81 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C des xérogels de : GPTMS en solution acide $[\text{HNO}_3] = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$ (spectre noir), S1,7_H11_10^{-2} 2h 110 °C (spectre bleue) et S1,7_H11_10^{-2} 4h 150 °C (spectre violet)

On constate sur les spectres correspondant aux deux traitements thermiques que l'intensité des pics à 44 (c) et 51 (d) ppm diminuent fortement pour disparaître totalement pour le traitement le plus fort. Ces observations montrent que l'ouverture de cycle n'est pas complète pour le traitement thermique à 110 °C alors qu'elle l'est à 150 °C. Dans ce dernier cas, on s'attend donc à avoir une consolidation du réseau organique plus avancée qui pourrait améliorer les performances en immersion. La polymérisation organique reste cependant inachevée puisqu'on observe le signal à 63 ppm (h) correspondant aux composés diol (III) ou méthylether (II) dans les spectres des deux xérogels. Cette analyse indique que sur la base de la polymérisation organique, le traitement de 4 h à 150 °C est à privilégier.

L'analyse RMN à l'état solide du ^{29}Si permet de caractériser la structure chimique de la partie inorganique du réseau hybride et de connaître le degré d'avancement des réactions de condensation des groupements silanols. La Figure 82 présente les spectres RMN MAS du ^{29}Si , ainsi que l'attribution des pics qui apparaissent respectivement à -46, -57 et -64 ppm aux espèces du silicium de type T^1 , T^2 et T^3 .

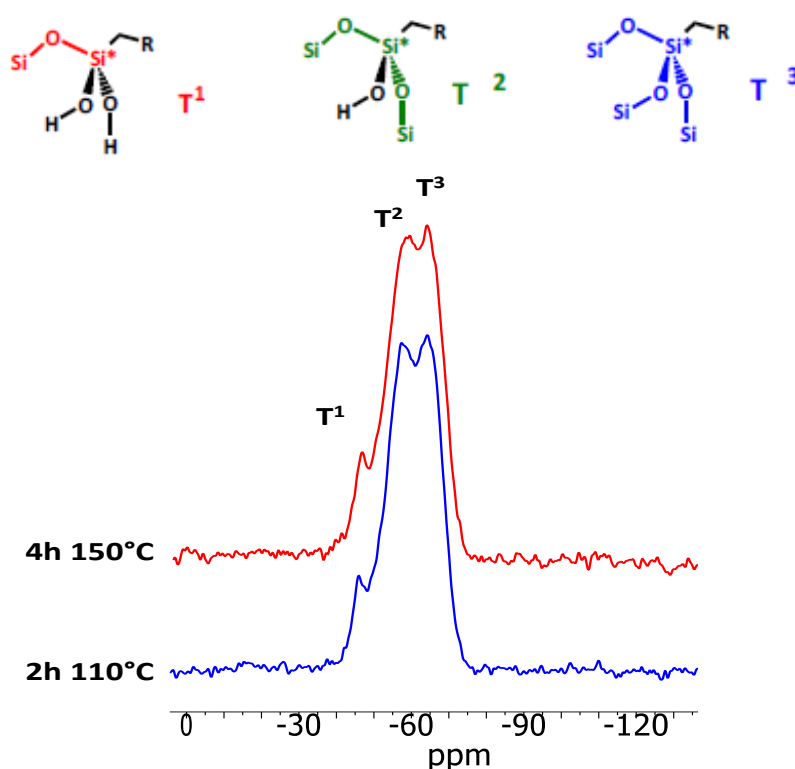


Figure 82 : Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels de : S1,7_H11 2h 110 °C (spectre bleue) et S1,7_H11 4h 150 °C (spectre rouge)

L'allure très similaire des deux spectres indique que les deux xérogels possèdent des proportions comparables pour chacune des espèces. Deux indications sont apportées par cette analyse. Tout d'abord la présence d'un pic correspondant à une espèce T^1 , donc peu condensée

même pour le traitement thermique le plus poussé. On peut noter, en accord avec la bibliographie [69], qu'un déplacement vers les champs faibles est observé pour le signal des atomes de type T^3 (-64 ppm au lieu de -68 ppm pour un xérogel de GPTMS) ; ce déplacement, dû à la présence d'atome d'aluminium dans le réseau silicaté, confirme l'existence de liaisons Si-O-Al. Une autre indication de la présence d'aluminium dans le réseau inorganique est la présence d'atomes de silicium peu condensés, de type T^1 .

A cette échelle de température, une faible différence, de l'ordre d'une quarantaine de degrés, a un effet sur le degré de consolidation organique et en conséquence sur les performances anticorrosion. L'étude par spectroscopie RMN a montré qu'une consolidation du réseau organique plus avancée peut expliquer les meilleures performances en immersion (300 heures) du revêtement issu du sol S1,7_H11_10⁻² traité 4 h à 150 °C.

1.4. Effet du taux d'hydrolyse

Le dernier paramètre modifié est le taux d'hydrolyse, toujours dans l'optique de l'insertion d'une plus grande quantité de cérium par une modification de la structure de la matrice hybride organique-inorganique.

Les réactions impliquées dans une synthèse par voie sol-gel sont principalement l'hydrolyse des alcoxydes (de silicium et d'aluminium dans notre cas) et la condensation par oxolation ou alcoxolation. Ces deux réactions sont influencées par la quantité d'eau ; tous les sols élaborés jusqu'ici mettaient en œuvre un large excès d'eau avec un taux d'hydrolyse de 11 pour le sol S1,7. L'objectif ici est de diminuer le taux d'hydrolyse, et donc la quantité d'eau, ce qui devrait conduire à modifier le réseau alumino-silicaté mais aussi à augmenter la viscosité des sols et donc l'épaisseur des revêtements.

Pour cette étude, deux sols de même ratio molaire $R_{Si/Al}$ et taux d'hydrolyse $H_{H_2O/M(OR)}$ ont été élaborés : $R_{Si/Al} = 1,7$ et $H_{H_2O/M(OR)} = 3$, le taux d'hydrolyse a été divisé par 4 (limite extrême pour l'hydrolyse de toutes les fonctions alcoxyde). Les concentrations en nitrate de cérium sont de 0,01 et 0,05 mol.L⁻¹. Le volume d'eau utilisé pour le protocole d'élaboration du sol diminue en comparaison des autres volumes.

Les bicouches primaires sont obtenues après une étape de centrifugation et un séchage final de 30 minutes à 50 °C puis un traitement thermique de consolidation de 4 h à 150 °C. Les paramètres utilisés pour l'élaboration du sol sont répertoriés dans le Tableau 20. Les tenues en

immersion sont comparées à celles des revêtements issus des sols S1,7_H11_10⁻² et S1,7_H11_5.10⁻² traités à 150 °C.

Formulations	[Si] (mol.L ⁻¹)	[Al] (mol.L ⁻¹)	H _{eau / M(OR)}	R _{H2O/OH}	Viscosité (mPa.s)	Tenue (h)
1,7_10 ⁻²	0,55	0,38	11	9,7	5 ± 1	300
1,7_10 ⁻²	1,24	0,87	3	6,4	10 ± 1	< 72
1,7_5.10 ⁻²	0,55	0,38	11	9,7	5 ± 1	100
1,7_5.10 ⁻²	1,24	0,87	3	6,4	10 ± 1	> 1000

Tableau 20 : Paramètres d'élaboration, caractéristiques physico-chimiques et propriétés en immersion des revêtements

Lorsque l'on passe d'un taux d'hydrolyse de 11 à 3, la viscosité augmente avec la diminution des volumes de solvant. Le sol de taux d'hydrolyse de 3 noté H3 obtenu a une viscosité 2 fois supérieure en moyenne à celle des sols H11.

En termes de propriétés anticorrosion, les photographies des éprouvettes en immersion sont données en Figure 83. Les revêtements issus du sol S1,7_H3_10⁻² ne résistent qu'à 72 heures au maximum alors que les revêtements obtenus à partir de S1,7_H11_10⁻² résistent pendant 300 heures. En revanche, pour une concentration en nitrate de cérium de 0,05 mol.L⁻¹ et un taux d'hydrolyse de 3, les revêtements atteignent une tenue en immersion d'au moins 1000 heures.

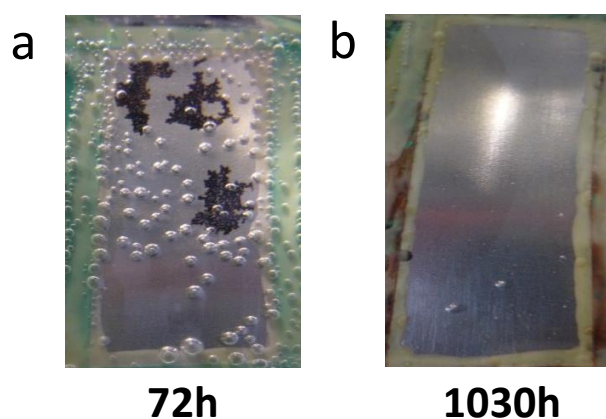


Figure 83 : Evaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C du substrat revêtu S1,7_H3_10⁻² après 72h d'immersion (a) et S1,7_H3_5.10⁻² après 1030h d'immersion (b)

Le changement structural du réseau hybride a pour effet d'augmenter l'effet barrière et la tenue des systèmes protecteurs qui a été multipliée par 10 en immersion si on se réfère à la tenue en immersion du revêtement issu du sol S1,7_H11_5.10⁻², revêtement de référence et point de départ de l'optimisation de la bicouche primaire. Afin de comprendre la différence aussi importante dans la

tenue à l'immersion des revêtements obtenus à deux taux d'hydrolyse (H11 et H3) et deux concentrations en cérium (0,01 et 0,05 mol.L⁻¹) (Tableau 20), des caractérisations microstructurales et par résonance magnétique nucléaire ont été entreprises pour les 4 revêtements.

1.5. Caractérisation de la couche primaire

1.5.1. Caractérisations microstructurales

Les micrographies MEB des revêtements S1,7 élaborés avec un taux d'hydrolyse de 3 et contenant une concentration en cérium de 0,01 puis de 0,05 mol.L⁻¹ sont présentées respectivement en Figure 84a et Figure 84b.

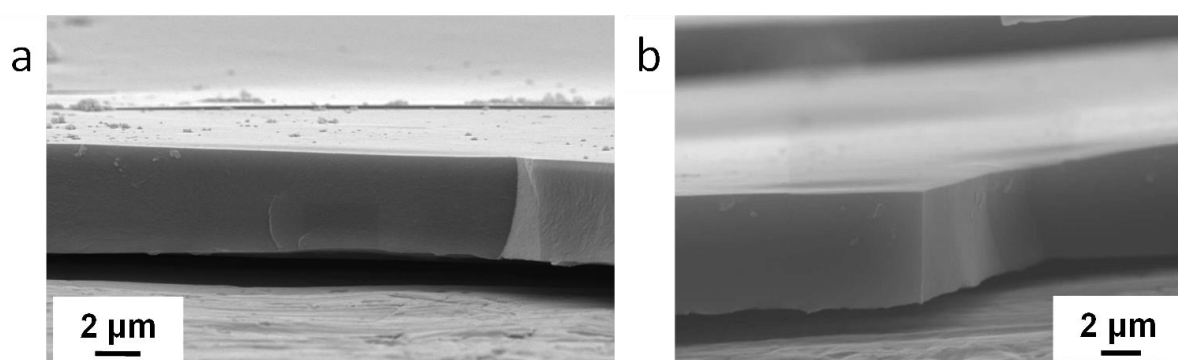


Figure 84 : Micrographies MEB en coupe et de la surface du revêtement issu du sol S1,7_H3_10⁻² (a) S1,7_H3_5.10⁻² (b)

L'épaisseur des revêtements ainsi que leurs morphologies sont mises en évidence par les observations en microscopie à balayage. Les échantillons ayant été préparés par cryofracture, la surface et l'épaisseur du revêtement peuvent être observées. Le caractère nivelant de la couche primaire déposée sur acier DC04 apparaît clairement sur ces micrographies. L'épaisseur mesurée est d'environ 5 - 6 μm pour les deux revêtements, donc indépendante de la concentration en nitrate de cérium. La bicouche primaire est deux à trois fois plus épaisse que celle issue d'un sol avec un taux d'hydrolyse de 11, ceci est en accord avec l'augmentation de la viscosité du sol quand le taux d'hydrolyse diminue de 11 à 3.

1.5.2. Caractérisations par RMN à l'état solide des xérogels

Afin d'essayer de mettre en évidence les effets de la concentration en inhibiteur et du taux d'hydrolyse, les analyses RMN du ¹³C, du ²⁹Si et du ²⁷Al des xérogels, ayant subi le traitement thermique de 4h à 150 °C, ont été réalisées et les spectres seront comparés tout d'abord deux à deux.

a. $[\text{Ce}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

La Figure 85 présente les spectres RMN CP MAS ^{13}C des xérogels. Comme cela a été observé lors de l'étude sur le traitement thermique, l'analyse du ^{13}C permet de vérifier si l'ouverture du cycle époxyde apportée par le précurseur GPTMS est complète ou non, celle-ci initiant la réaction de polymérisation du réseau organique de l'hybride. Les spectres RMN CP MAS du ^{13}C des xérogels S1,7_H11_10⁻² et S1,7_H3_10⁻² sont très comparables, ils comportent essentiellement 3 pics larges à 10, 24 et 73 ppm, correspondant respectivement aux atomes de carbone (*a* et *b*) de la chaîne propyl et (*e* et *j*) du réseau organique. Ils ne présentent aucun signal correspondant aux atomes de carbone de la fonction époxyde, attendus à 44 (*c*) et 51 ppm (*d*), l'ouverture du cycle est donc complète dans les deux cas. Le pic à 63 ppm attribué à un atome de carbone hydroxylé (noté *h*) est également présent dans les deux spectres, indiquant que la polymérisation organique n'est pas terminée.

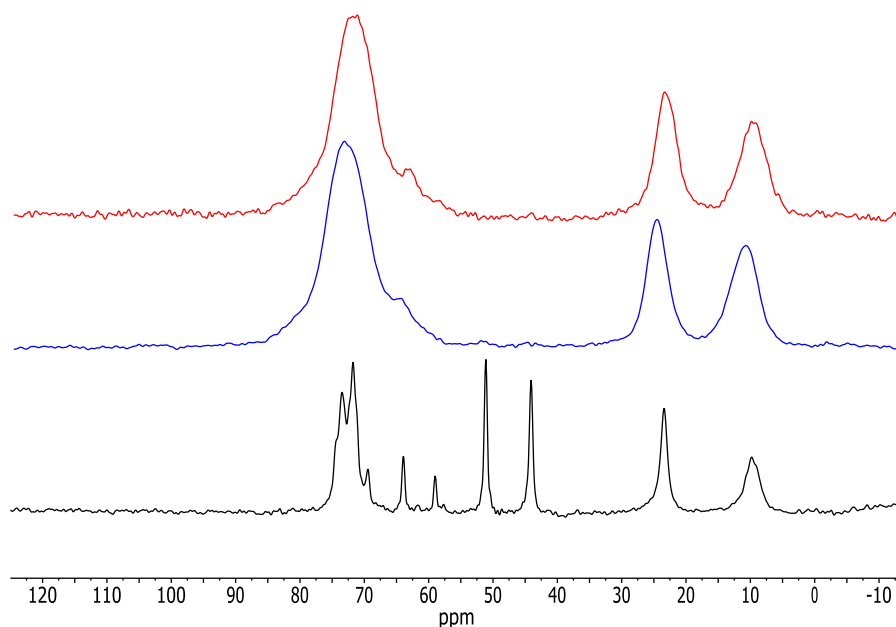


Figure 85 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C des xérogels de : GPTMS en solution acide $[\text{HNO}_3] = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$ (spectre noir), S1,7_H11_10⁻² (spectre bleu) et S1,7_H3_10⁻² (spectre rouge)

Le réseau inorganique est caractérisé par l'observation en RMN du noyau ^{29}Si . Les spectres Multi CP des xérogels issus des deux sols hybrides comportent une allure légèrement différente (Figure 86).

Les deux spectres se présentent sous la forme d'un massif large dans le domaine -45 à -70 ppm correspondant à la superposition des signaux larges de différents types d'atome de silicium à divers niveaux de condensation. Les déplacements chimiques observés à -46, -58 et -63 ppm sont attribués respectivement aux atomes de silicium de type T^1 , T^2 et T^3 . On retrouve qu'un déplacement vers les champs faibles est observé pour le signal des atomes de type T^3 (-63 ppm au lieu de -68 ppm

pour un xérogel de GPTMS) dû à l'existence de liaisons Si-O-Al dans le réseau organo-alumino-silicaté.

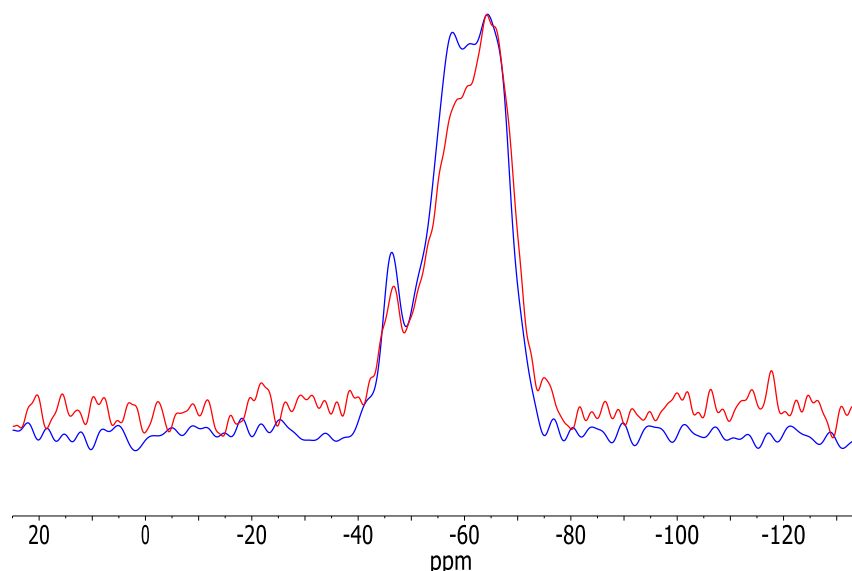


Figure 86 : Spectres RMN Multi-CP MAS ^{29}Si des xérogels de : S1,7_H11_10 $^{-2}$ (spectre bleu) et S1,7_H3_10 $^{-2}$ (spectre rouge)

Les spectres ont été enregistrés en utilisant une séquence Multi CP, de façon à pouvoir réaliser une analyse quantitative des spectres. La comparaison des deux spectres indique clairement que les proportions des atomes de silicium de type T¹, T² et T³ diffèrent avec le taux d'hydrolyse. Après déconvolution des spectres à l'aide du logiciel Dmfit, les proportions des différents atomes de silicium sont présentées dans le Tableau 21.

		H3		H11	
Attribution		δ (ppm)	Intégration (%)	δ (ppm)	Intégration (%)
Si-O-Si	T ¹	-46	11,5 %	-46	14,1 %
Si-O-Al	T ²			-51	6,4 %
Si-O-Si		-59	51,6 %	-57	32,3 %
Si-O-Al	T ³	-64	11,3 %	-65	47,2 %
Si-O-Si		-67	25,6 %		

Tableau 21 : Proportions des différents types d'atomes de silicium dans les xérogels S1,7_H11_10 $^{-2}$ et S1,7_H3_10 $^{-2}$

Ces valeurs indiquent que le xérogel correspondant au taux d'hydrolyse de 11 comporte une proportion de T¹ légèrement supérieure, indiquant un taux de condensation plus faible. Ce résultat peut être interprété en considérant que lorsque H augmente de 3 à 11, le volume d'eau dans le sol augmente également, favorisant la réaction d'hydrolyse aux dépens de la réaction de

condensation. Dans les deux cas, H3 et H11, la présence d'une quantité significative ($> 10\%$) d'atomes de silicium de type T1 est justifiée par la présence d'aluminium dans le réseau qui semble réduire la mobilité des atomes de silicium nécessaire à l'augmentation du taux de condensation. Ceci est en accord avec les travaux décrits dans la bibliographie [102] et réalisés au laboratoire [69]. Afin de confirmer cette hypothèse, une étude par RMN de ^{27}Al a été réalisée sur ces mêmes xérogels.

Cette technique s'avère très intéressante puisque le déplacement chimique de l'aluminium nous renseigne sur son degré de coordination, et la largeur du signal décrit l'ordre de l'environnement local de l'aluminium. Potentiellement, la RMN de l'aluminium permet de distinguer trois types d'environnement pour l'aluminium (Figure 87) dont les domaines de déplacements chimiques sont reportés ci-après [104] :

- entre 100 et 40 ppm, atomes d'aluminium de type tétracoordiné, notés Al_T ,
- entre 40 et 20 ppm, atomes aluminium de type pentacoordiné, notés Al_P ,
- entre 20 et - 100 ppm, atomes aluminium de type hexacoordiné, notés Al_O .

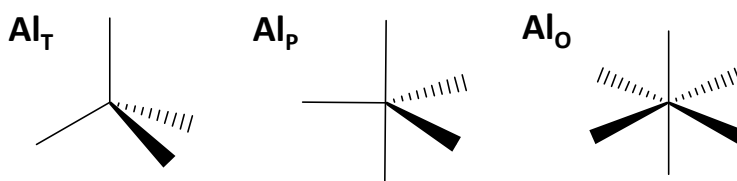


Figure 87 : de gauche à droite : aluminium tétracoordiné, pentacoordiné et hexacoordiné

Les spectres RMN MAS ^{27}Al correspondant aux xérogels des deux sols sont présentés sur la Figure 88. Les spectres sont très similaires, ils présentent deux pics caractéristiques à 5 et 55 ppm correspondant respectivement à des Al hexa- et tétra-coordinés. Les deux résonnances sont larges et dissymétriques indiquant l'existence d'une distribution dans les déplacements chimiques et l'effet du couplage quadripolaire caractéristique de ce noyau. Ainsi deux types d'aluminium, octaédrique et tétraédrique, en plus faible proportion pour ce dernier, sont donc présents dans notre matériau.

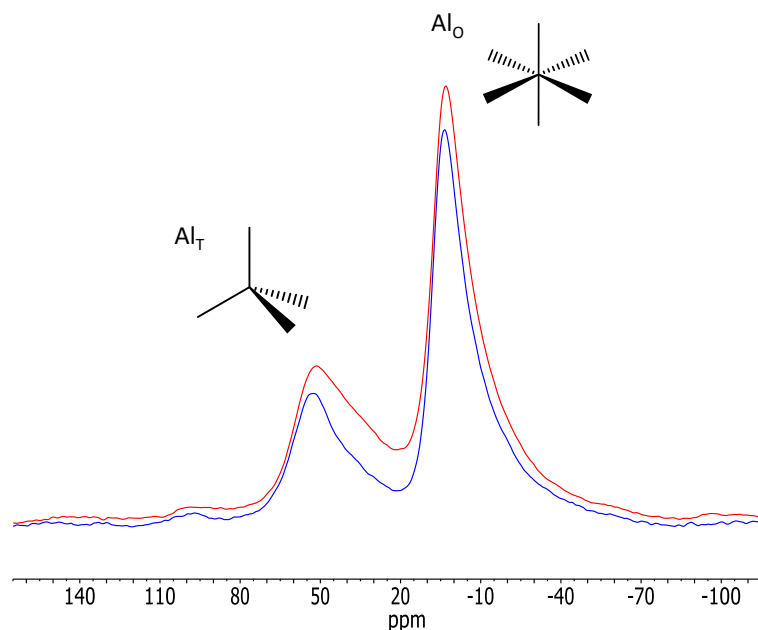


Figure 88 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des xérogels de S1,7_H11_10^{-2} (spectre bleu) et S1,7_H3_10^{-2} (spectre rouge)

Dans les composés alumino-silicatés, la présence d'atomes d'aluminium dans un environnement tétraédrique indique que l'aluminium s'insère dans le réseau silicaté amorphe formé par hydrolyse et condensation de l'alcoxysilane. Ceci est d'ailleurs confirmé par le déplacement chimique de l'aluminium observé à 55 ppm qui se trouve blindé par rapport à celui qui est connu pour des aluminates purs (60 ppm) [102]. L'effet des liaisons Si-O-Al sur ce signal est à mettre en parallèle avec le déblindage du pic T^3 observé en RMN du silicium. La présence d'atomes d'aluminium hexacoordiné est justifiée par la nécessité de compenser la charge négative que prend le réseau lors de l'insertion de l'aluminium dans le réseau silicaté. Un cation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ venant compenser l'insertion de trois aluminiums tétracoordinés, un rapport $\text{Al}_\text{T}/\text{Al}_\text{O}$ de l'ordre de 3 est généralement observé. Dans notre cas, ce rapport, basé sur les valeurs d'intégration, est largement en faveur d'aluminium hexacoordiné ($\text{Al}_\text{T}/\text{Al}_\text{O} < 3$). L'explication qui est proposée est la présence d'une phase de type oxy-hydroxyde d'aluminium (boehmite ou alumine) au sein du réseau amorphe organo-alumino-silicaté. Cette explication est en accord avec celle amenée par Peeters et coll.[105] pour interpréter l'analyse de matériaux obtenus par voie sol-gel à base de divers alcoxysilanes et d'aluminium tri(sec-butoxyde), (ASB). Ils étudient l'évolution des proportions Al_T et Al_O en fonction de plusieurs paramètres dont le moment d'addition du précurseur d'aluminium au sol pré-hydrolysé de divers mélanges d'organoalcoxysilanes (TEOS, GPTMS, PhTES), le taux d'hydrolyse, la température du traitement thermique ou encore le taux d'hydratation du matériau. Cette explication est d'autant plus justifiée dans notre cas puisque lors de l'élaboration du sol, le précurseur d'aluminium, AIP est introduit en premier sans agent complexant.

Si les spectres RMN MAS ^{27}Al unidimensionnels paraissent semblables, une légère différence est visible lorsque ceux-ci sont superposés. Il est observé un élargissement du signal de l'aluminium de type tétracoordiné dans le cas du xérogel du sol S1,7_H3_10 $^{-2}$ et cela est plus remarquable sur les spectres RMN 2D MQ MAS ^{27}Al donnés en Figure 89.

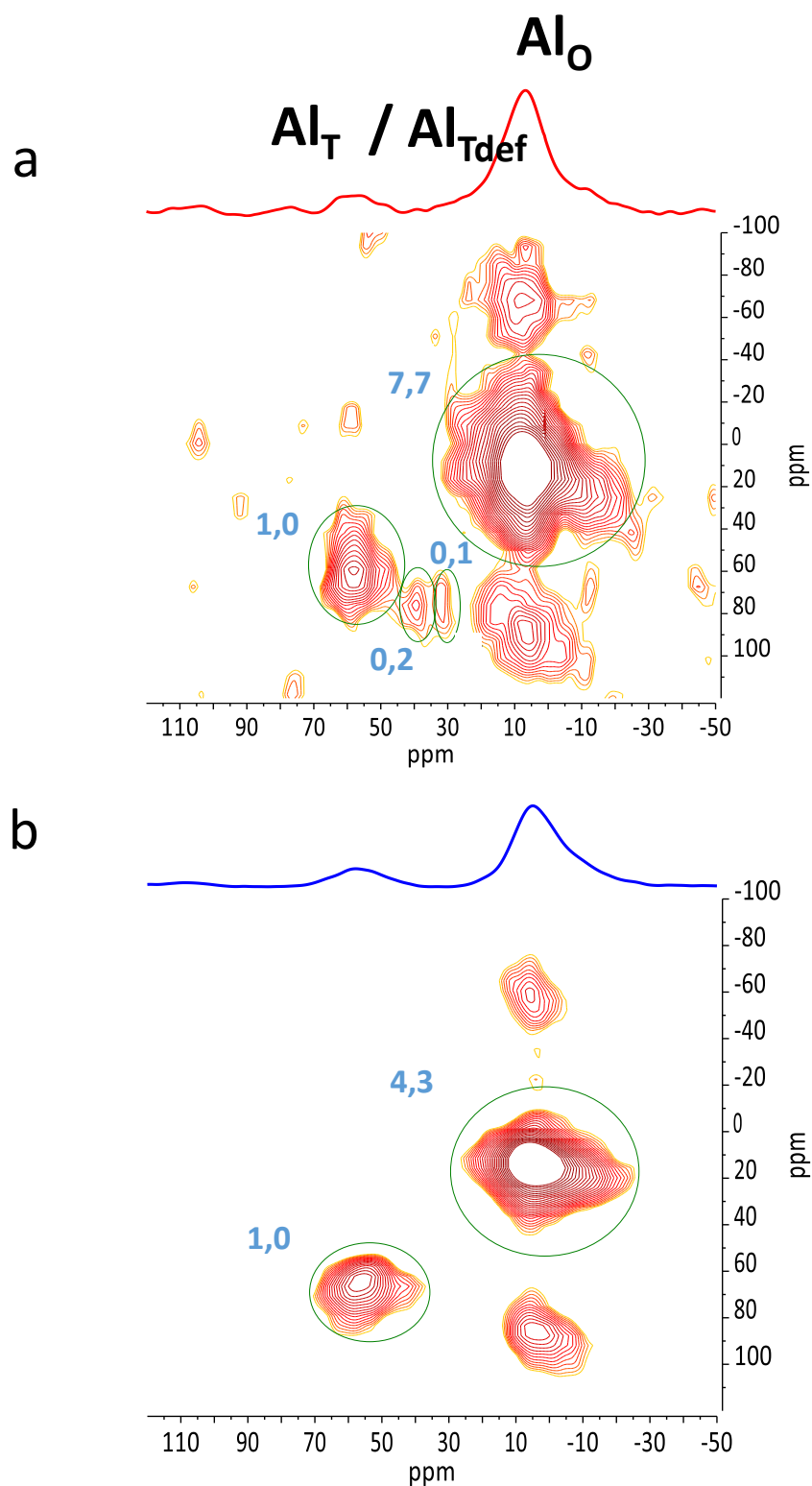


Figure 89 : Spectres RMN 2D MQ MAS ^{27}Al des xérogels de S1,7_H3_10 $^{-2}$ (a) et S1,7_H11_10 $^{-2}$ (b)

Les signaux rouges qui ne sont pas encerclés en vert sur les spectres RMN 2D correspondent à des bandes de rotation.

Sur cette figure les intégrations des différents types d'atomes sont reportées en bleu. Sur le spectre du bas, correspondant au taux d'hydrolyse le plus élevé, H11, on retrouve les deux types d'environnement, Al_T et Al_O à 5 et 57 ppm en accord avec le spectre 1D reporté en projection.

Le spectre de la Figure 89a, correspondant au xérogel issu du sol $S1,7_H3_10^{-2}$, fait apparaître quatre types d'aluminium résonnant, respectivement, à 6, 32, 40 et 58 ppm. Les pics à 58 et 6 ppm correspondent aux atomes d'aluminium, respectivement, tétracoordinés et hexacoordinés. Deux autres types d'environnement sont observés dans ce spectre à 32 et 40 ppm donc dans le domaine d'espèces pentacoordinées. Cependant la coordinence cinq de l'aluminium est sérieusement controversée par Peeters et coll. [105]. Ils rapportent que le signal observé à 30 ppm peut être attribué à un aluminium tétracoordiné dont l'environnement est contraint, donc déformé. Deux arguments sont avancés justifiant la présence d'un aluminium d'environnement tétraédrique déformé entre 30 et 40 ppm. Le premier est qu'en raison de la forte interaction quadripolaire de l'aluminium, le déplacement chimique se trouve décalé à cause de la présence des cations compensateurs de charge, ce phénomène étant d'autant plus important que les espèces sont proches. Un plus fort taux de condensation, dans notre cas H3, pourrait conduire à une distance plus rapprochée du réseau alumino-silicaté et des cations compensateurs de charge. L'autre argument est que la présence de nanocristallites d'alumine ou de boehmite vient simplement contraindre le réseau amorphe organo-alumino-silicaté. Une relation entre l'angle Al-O-Si et le déplacement chimique de l'aluminium a été établie par Lippmaa et coll. [106].

Dans notre cas, la présence d'aluminium hexacoordiné dans une proportion largement inférieure à trois ($Al_T/Al_O = 0,16$) confirme la présence d'une telle phase qu'il serait intéressant de caractériser pour justifier l'existence de plusieurs sites tétracoordinés déformés correspondant aux pics à 32 et 40 ppm. L'argument supplémentaire de Peeters et coll. pour exclure la pentacoordination est amené par des expériences de déshydratation/réhydratation. La déshydratation entraîne une augmentation du pic à 30 ppm, alors que la réhydratation du xérogel provoque l'augmentation du site Al_T à 55 ppm et non l'augmentation du pic à 5 ppm correspondant à l'espèce hexacoordinée. Dans notre cas ce type d'expérience serait également indicatif pour caractériser définitivement la coordinance des deux types d'aluminium résonnant 32 et 40 ppm.

$$b. [Ce^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

La Figure 90 présente les spectres RMN CP MAS ^{13}C des xérogels issus des sols contenant une concentration plus élevée en cérium à comparer à celui du xérogel du GPTMS hydrolysé en

milieu acide. Les spectres correspondant aux deux taux d'hydrolyse, H11 en bleu et H3 en rouge sont tout à fait comparables et indiquent que l'ouverture du cycle époxyde est complète dans les deux cas, comme cela avait été observé pour la concentration en cérium égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Aucune résonnance n'apparaît dans le domaine des atomes de carbone *c* et *d* caractéristiques de la fonction époxyde. La polymérisation organique est également mise en évidence par la présence d'une résonnance large centrée à 70 ppm pour les deux taux d'hydrolyse. La concentration en cérium semble avoir un effet plus important que le taux d'hydrolyse puisque la comparaison des Figure 85 et Figure 90 révèle une légère différence. En effet le pic identifié à 63 ppm, dans les deux spectres de la Figure 85 et attribué à un atome de carbone hydroxylé (noté *h*), n'apparaît pas dans les spectres de la Figure 90, ou alors présente une intensité plus faible, indiquant que la polymérisation organique est plus avancée lorsque la concentration en cérium est augmentée à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

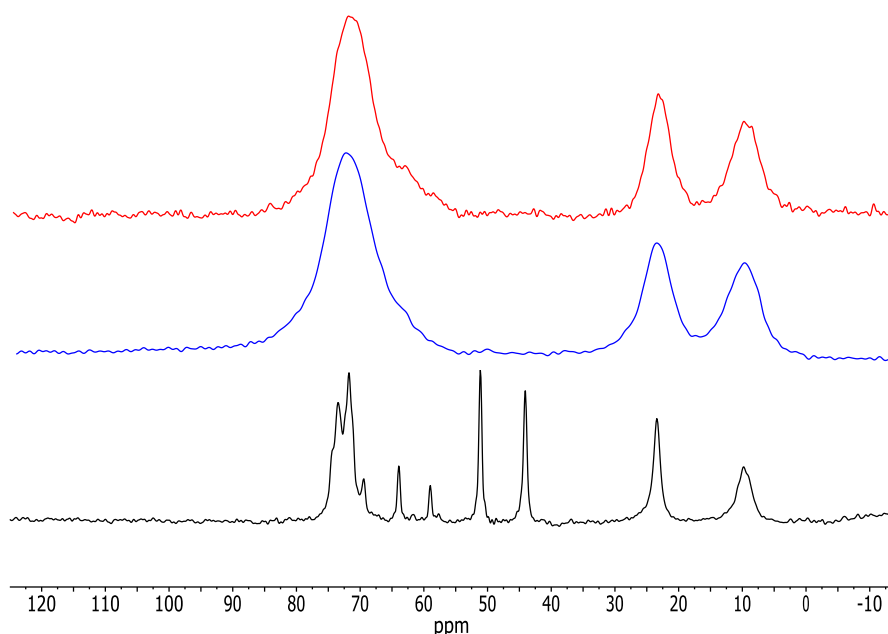


Figure 90 : Spectres RMN CP MAS du ^{13}C des xérogels de : GPTMS en solution acide $[\text{HNO}_3] = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$ (spectre noir), $\text{S1,7_H11_}5.10^{-2}$ (spectre bleu) et $\text{S1,7_H3_}5.10^{-2}$ (spectre rouge)

A présent si l'on compare l'allure des spectres RMN CP MAS ^{29}Si , présentés Figure 91, ceux-ci sont quasi identiques. Les spectres des xérogels des sols S1,7_H11 et H3 montrent la présence des trois composantes T^1 , T^2 et T^3 dans des proportions très proches. Le pic correspondant aux atomes de silicium type T^3 apparaît à -65 ppm ce qui confirme qu'avec une concentration en cérium plus élevée, l'aluminium s'insère également dans le réseau organo-silicaté pour former des liaisons covalentes Si-O-Al.

Après déconvolution des spectres à l'aide du logiciel DmFit, les proportions des différents types d'atomes de silicium sont reportées dans le Tableau 22. Avec des proportions respectives de

10, 41,2 et 48,8 % pour les espèces T^1 , T^2 et T^3 , le xérogel obtenu avec le taux d'hydrolyse le plus bas (H3) apparait effectivement comme ayant le réseau silicaté le plus condensé. Cette analyse est tout à fait en accord avec l'évolution observée dans le cas de la concentration plus faible en cérium et les travaux décrits dans la bibliographie.

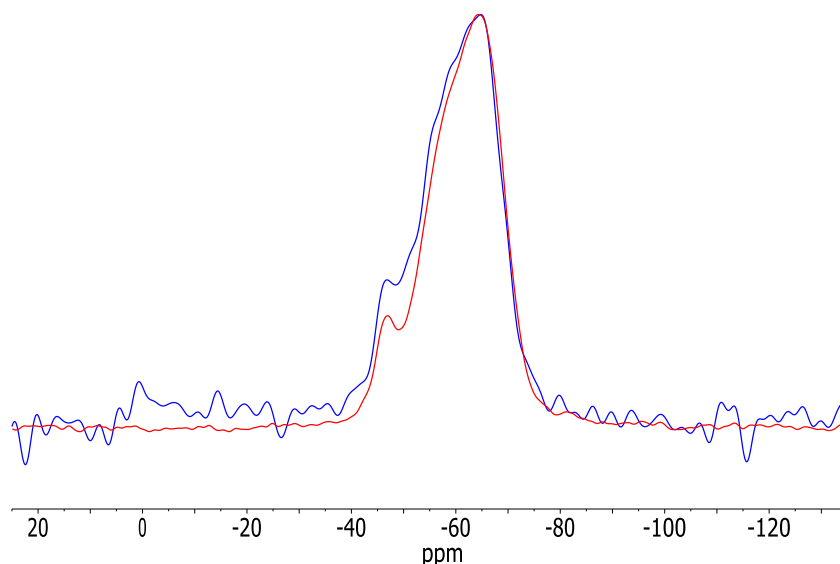


Figure 91 : Spectres RMN Multi-CP MAS ^{29}Si des xérogels de : S1,7_H11_5.10 $^{-2}$ (spectre bleu) et S1,7_H3_5.10 $^{-2}$ (spectre rouge)

		H3		H11	
Attribution		δ (ppm)	Intégration	δ (ppm)	Intégration
Si-O-Si	T^1	-46	10 %	-46	8 %
Si-O-Al	T^2				
Si-O-Si		-58	41,2 %	-59	65 %
Si-O-Al	T^3				
Si-O-Si		-65	48,8 %	-65	27 %

Tableau 22 : Proportions des différents types d'atomes de silicium dans les xérogels S1,7_H11_5.10 $^{-2}$ et S1,7_H3_5.10 $^{-2}$

La caractérisation physico-chimique des xérogels a été poursuivie par l'analyse RMN de l'aluminium ^{27}Al . L'enregistrement des spectres RMN MAS du ^{27}Al des xérogels issus des sols S1,7_H11_5.10 $^{-2}$ et S1,7_H3_5.10 $^{-2}$ a été réalisé et les spectres correspondants sont présentés sur la Figure 92.

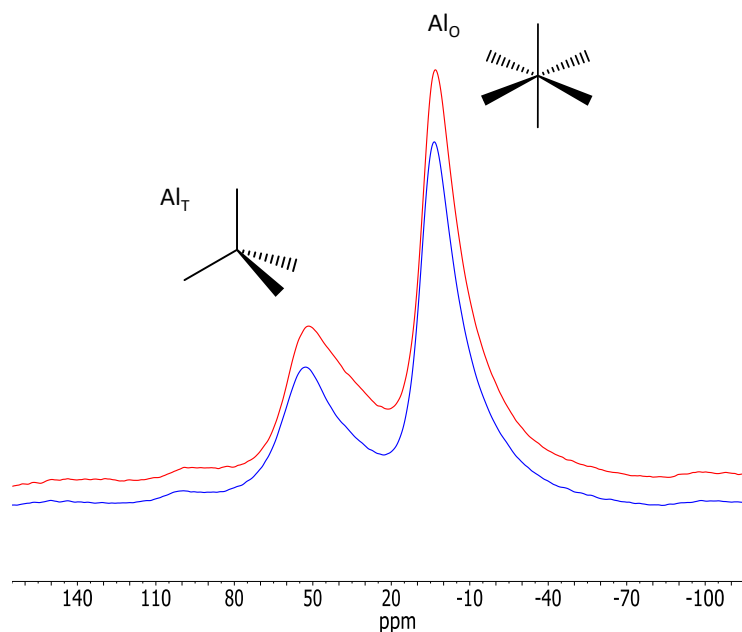


Figure 92 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des xérogels de $\text{S1,7_H11_}5.10^{-2}$ (spectre bleu) et $\text{S1,7_H3_}5.10^{-2}$ (spectre rouge)

Les spectres RMN MAS ^{27}Al des deux xérogels sont très similaires. Ils présentent deux pics caractéristiques à 55 et 5 ppm correspondant respectivement à des atomes d'aluminium tétra- et hexa-coordinés, ces derniers apparaissant majoritaires. Deux sortes d'atomes d'aluminium sont donc à nouveau présentes dans le matériau, la première à champ faible indique que l'aluminium est inséré dans les sites tétraédriques, remplaçant le silicium dans le réseau silicaté. La seconde à champ fort correspond aux cations $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ compensateurs de charge. Parce que la proportion $\text{Al}_\text{T}/\text{Al}_\text{O}$ est largement inférieure à 3, la présence de phase alumine ou boehmite est proposée. Afin de compléter cette interprétation, l'enregistrement 2D MQ MAS a été réalisé et est présenté Figure 93.

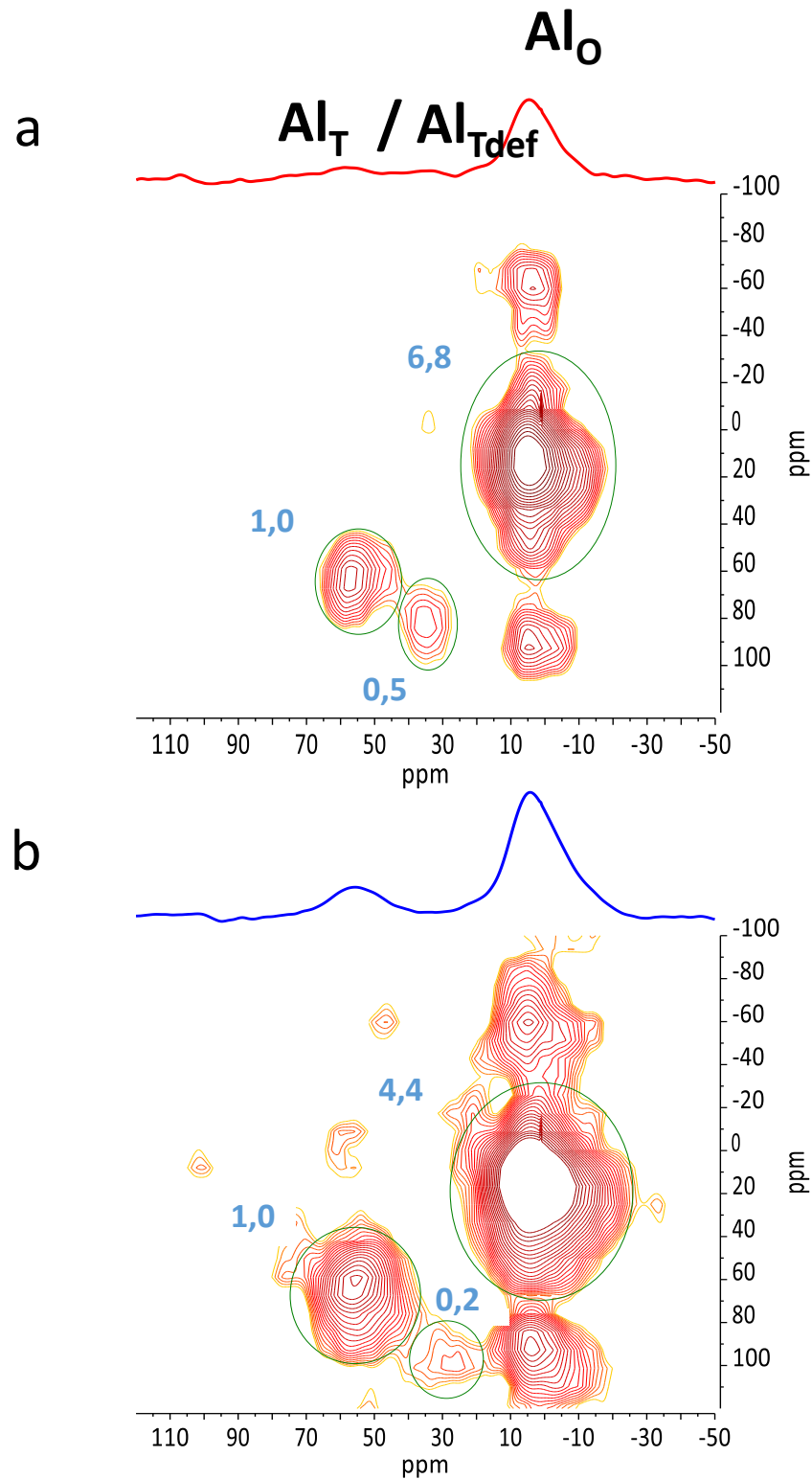


Figure 93 : Spectres RMN 2D MQ MAS ^{27}Al des xérogels de $\text{S1,7_H3_}5.10^{-2}$ (a) et $\text{S1,7_H11_}5.10^{-2}$ (b)

Pour les deux xérogels, trois types d'atomes d'aluminium sont identifiables en différentes proportions. Dans le cas du taux d'hydrolyse H11 et d'une concentration en cérium de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, on observe, en plus des signaux à 55 et 5 ppm, attribués respectivement aux Al_T et Al_O , l'apparition,

sur le spectre 2D, d'espèces tétraédriques déformées à 26 ppm. Il est à noter qu'une telle espèce n'était pas présente dans le spectre du xérogel correspondant S1,7_H11_10⁻² (Figure 89). Cette observation nous permet d'appuyer l'argument que ce signal correspond à un aluminium en site tétraédrique perturbé dû au fort couplage quadripolaire de l'aluminium en présence d'une plus grande quantité d'espèces chargées. Il nous permet également de proposer qu'en présence d'une plus forte concentration en cérium, c'est le cation Ce³⁺ qui joue le rôle de compensateur de charge à la place de l'ion Al³⁺. Il paraît en effet plus satisfaisant de penser que l'ion Al³⁺ ($R_{Al[4]} = 53$ pm) s'insère plus facilement dans le réseau que l'ion Ce³⁺ dont le rayon est beaucoup plus grand ($R_{Ce[6]} = 115$ pm). Ceci est également profitable puisqu'ainsi l'ion Ce³⁺ reste disponible pour remplir son rôle d'inhibiteur de corrosion.

Ces mêmes informations sont mises en évidence dans le spectre 2D du xérogel obtenu dans le cas du taux d'hydrolyse H3_5.10⁻² (Figure 93a) où les trois types d'atomes d'aluminium Al_T, Al_{Tdef} et Al_O sont respectivement identifiés à 55, 35 et 5 ppm. Les conditions d'enregistrement nous permettent de comparer les proportions des différents types d'atomes d'aluminium. Les résultats sont reportés dans le Tableau 23 pour les quatre xérogels, combinant les deux taux d'hydrolyse H11 et H3, et les deux concentrations en cérium 0,01 et 0,05 mol.L⁻¹.

		H3		H11	
[Ce ³⁺] (mol.L ⁻¹)	Attribution	δ (ppm)	Intégration (%)	δ (ppm)	Intégration (%)
10 ⁻²	Al _T	58	11	57	19
	Al _{Tdef}	32 et 40	3	-	-
	Al _O	6	86	5	81
5.10 ⁻²	Al _T	55	12	55	18
	Al _{Tdef}	35	6	26	4
	Al _O	5	82	5	78

Tableau 23 : Proportions des différents types d'atomes d'aluminium dans les xérogels S1,7_H11_5.10⁻² et S1,7_H3_5.10⁻²

En ce qui concerne l'influence du taux d'hydrolyse, on retrouve une évolution identique de la proportion d'atomes d'aluminium en site déformé qui augmente quand le taux d'hydrolyse diminue. Ceci a été interprété par une augmentation de la condensation du réseau, également confirmée par l'analyse RMN du ²⁹Si et qui se traduit par une plus grande quantité d'espèces tétraédriques « contraintes » allant de 0 à 3 % pour la plus faible concentration en cérium et de 4 à 6-% pour la plus forte concentration en cérium.

Lorsque la concentration en cérium augmente un autre phénomène s'ajoute ; à savoir le déplacement des ions Al^{3+} de leur rôle de compensateur de charge à un rôle plus structurant, car une plus grande quantité s'insère dans le réseau organo-alumino-silicaté. Ceci se traduit par une plus grande proportion Al_T/Al_O puisque la proportion évolue de 0,23 à 0,28 pour un taux d'hydrolyse de 11 et de 0,16 à 0,22 pour un taux d'hydrolyse de 3.

Ces analyses par spectroscopie RMN combinant les différents noyaux, ^{13}C , ^{29}Si et ^{27}Al , ont permis d'avancer dans la compréhension de la structure des xérogels et donc des revêtements déposés sur l'acier DC04. La RMN du ^{13}C informe sur le degré de polymérisation du réseau organique, les RMN du ^{29}Si et de l' ^{27}Al renseignent sur la structure du réseau inorganique.

Le Tableau 24 récapitule la formulation et les paramètres de mise en œuvre retenus pour l'élaboration de la couche primaire issue du S1,7_H3_5.10⁻² :

Paramètres d'élaboration du sol	Caractéristiques physico-chimiques du sol
<ul style="list-style-type: none"> Taux d'hydrolyse : $H_{\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})} = 3$ Ratio molaire Si/Al: $R_{\text{Si}/\text{Al}} = 1,7$ $[\text{Ce}^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Viscosité $\eta \sim 10 \pm 1 \text{ mPa.s}$ pH ~ 4
Paramètres de mise en œuvre de la couche primaire	
<ul style="list-style-type: none"> $v_{\text{retrait}} = 200 \text{ mm/min}$ Traitement thermique : 1. séchage 1 h à 50 °C entre 2 couches 2. séchage 30' à 50 °C 3. consolidation 4 h à 150 °C 	

Tableau 24 : Paramètres d'élaboration et caractéristiques physico-chimiques des sols ; Paramètres de mise en forme des revêtements

1.5.3. Caractérisations mécaniques

Les propriétés d'adhérence des revêtements au substrat peuvent apporter des informations complémentaires aux performances en immersion des revêtements. Les mesures des propriétés d'adhérence des couches primaires ont été effectuées par nanosclérométrie pour les revêtements issus de sols S1,7_H3_10⁻² et S1,7_H3_5.10⁻² après un traitement thermique de 4 h à 150 °C . Pour les tests, la charge normale est comprise entre 0,3 et 150 mN avec une vitesse de déplacement de 1 mm/min. La Figure 94 montre le faciès de la rayure et les différents phénomènes qui apparaissent lorsque la charge normale augmente.

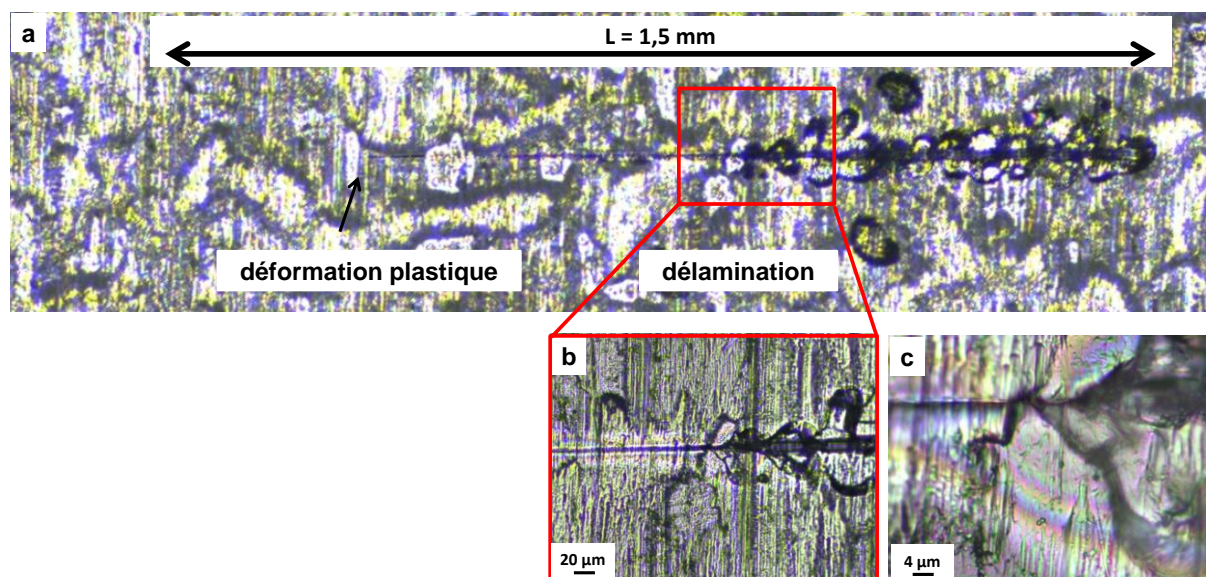


Figure 94 : Faciès de la rayure sur le revêtement issu du sol S1,7_H3_5.10⁻²; vue panoramique (a) ; grandissements x20 (b) x100 (c)

Pour le revêtement obtenu avec le sol S1,7_H3_5.10⁻² la déformation plastique apparaît sur le revêtement vers 30 mN (Figure 94a). La Figure 94b donne deux informations sur les phénomènes opérés lors du test. La première est relative à la présence d'irisations liées à une fissuration interfaciale qui sont la signature d'un décollement du revêtement. La seconde est liée à l'apparition de la délamination pour une valeur de charge critique moyenne de 85 ± 9 mN dont on peut voir un grandissement en Figure 94c. La charge critique moyenne de délamination est de 79 ± 1 mN dans le cas du revêtement issu du sol S1,7_H3_10⁻². Ces valeurs de charge critique mettent en évidence la bonne adhérence des deux revêtements. Les différences de propriétés de résistance à la corrosion des revêtements en immersion ne sont donc pas liées à une mauvaise adhérence des revêtements.

Les propriétés mécaniques du revêtement sont déterminées par nanoindentation selon les paramètres décrits dans le paragraphe II.3.5.2 du chapitre Partie Expérimentale. La courbe d'indentation de la couche primaire issue du sol S1,7_H3_5.10⁻² est présentée en Figure 95. La couche primaire est testée à une charge normale maximale de 150 μN avec des vitesses de charge et décharge égales à 300 μN/min. Entre la charge et la décharge, un palier d'une durée de 30 secondes est appliqué. Les quatre indents effectués sont espacés de 20 μm. La charge normale maximale, fixée à 150 μN, engendre une indentation dont la profondeur de pénétration est d'environ 150 nm pour un revêtement d'épaisseur comprise entre 5 et 6 μm. La valeur de la profondeur de pénétration est inférieure à 10% de la valeur de l'épaisseur de revêtement, dans ces conditions, l'influence du substrat peut être négligée. Un fluage de $4,1 \pm 0,6\%$, une dureté moyenne de 640 ± 40 MPa (60 ± 4 Vickers) et un module élastique moyen de $4,8 \pm 0,1$ GPa ont été mesurés.

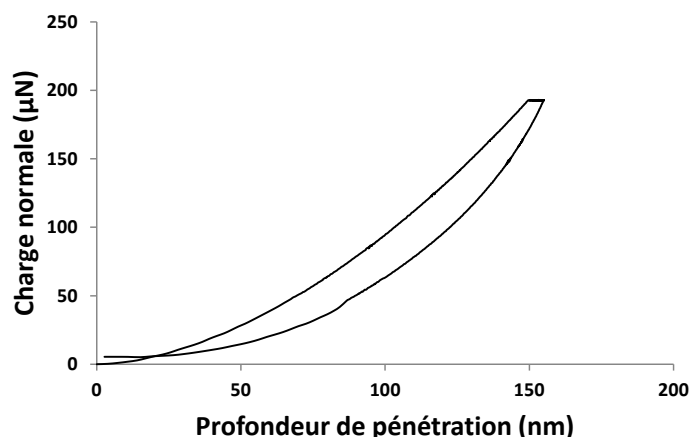


Figure 95 : Courbe d'indentation effectuée sur le revêtement issu du sol $S1,7_H3_5.10^{-2}$

Les propriétés de la couche pouvant être évaluées en s'affranchissant de l'influence du substrat, les valeurs obtenues de module et de dureté peuvent être comparées à celles de revêtements de composition analogue [98,107] ou différente [108]. D'une part, il a été mesuré sur des revêtements hybrides organiques-inorganiques de composition (ASB /GPTMS) un module d'Young de l'ordre de 400 MPa déposés sur aluminium [107] et de 2,6 GPa sur acier martensitique [98]. D'autre part, un module élastique moyen de $15,2 \pm 1,5$ GPa et une dureté moyenne de 610 ± 70 MPa (54 ± 6 Vickers) ont été mesurés sur un revêtement de type γ -alumine déposé sur acier inoxydable 304L [108]. Le bicouche primaire issu du sol $S1,7_H3_5.10^{-2}$ est donc plus rigide (module d'Young plus élevé) que les revêtements à base ASB/GPTMS mais de dureté (résistance mécanique) comparable à un revêtement de type γ -alumine.

En conclusion de cette partie sur l'optimisation de la couche primaire, nous avons montré l'importance de la maîtrise des paramètres d'élaboration des sols et notamment de la concentration en cérium (III), du rapport $R_{Si/Al}$ et du taux d'hydrolyse pour obtenir une bicouche primaire avec de très bonnes propriétés anticorrosion, performance de 1000 heures en immersion dans l'eau de ville à 60 °C. L'analyse par RMN à l'état solide a permis d'approfondir la compréhension en donnant des informations du point de vue de la structure chimique du matériau élaboré. La diminution du taux d'hydrolyse influence peu la polymérisation organique à la différence de la concentration en cérium qui la favorise. Par contre ces deux paramètres s'avèrent influents sur la structure du réseau inorganique. En particulier, l'augmentation de la concentration en cérium est bénéfique pour les propriétés anticorrosion du revêtement, il joue plusieurs rôles importants dans la matrice inorganique. Non seulement il remplace l'ion Al^{3+} dans le rôle de compensateur de charge, forçant ce dernier à s'insérer dans le réseau hybride organique-inorganique, mais aussi il reste disponible dans la

matrice pour remplir son rôle d'inhibiteur de corrosion. Ainsi le revêtement issu du sol S1,7_H3_5.10⁻² bénéficie des meilleures propriétés barrière qui, associées à une épaisseur de revêtement de 6 µm, permettent de justifier sa très bonne tenue en immersion. Enfin, les essais mécaniques ont permis de montrer que la bicouche primaire hybride est bien adhérente au substrat d'acier.

2. Optimisation de la couche épaisse chargée

Dans le chapitre III il a été montré la faisabilité d'un revêtement architecturé contenant une couche épaisse chargée de nanoparticules de zircone. Pour l'optimisation de cette couche chargée il a été choisi de remplacer la zircone par la zircone yttrée. En effet la zircone cristallise dans trois types de réseaux : monoclinique, cubique et tétragonal. A température ambiante, la zircone non yttrée possède une structure de type monoclinique. Afin de s'affranchir de tout changement structural sous l'effet de variations de température qui se traduirait par des contraintes importantes, la zircone est stabilisée soit en phase tétragonale soit en phase cubique. La stabilisation en phase tétragonale est obtenue par l'adjonction d'yttrine (Y₂O₃) qui permet de stabiliser les phases, même à hautes températures. La zircone yttrée (TOSOH-8Y) contient 8% molaire d'yttrine pouvant se figer sous la forme d'une phase quadratique t' métastable à l'ambiante, dite « non transformable », car elle ne se transforme pas en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte contrairement à la phase t. Les excellentes propriétés mécaniques de la zircone yttrée à 8% molaire sont essentiellement dues à la présence de la phase t' qui, en combinant un mécanisme de microfissuration et l'absorption de l'énergie de propagation de la fissure lors de son retour à l'équilibre, améliore nettement la ténacité et la contrainte à rupture du matériau. Enfin, la zircone yttrée a un coefficient de dilatation thermique de 11-13.10⁻⁶ K⁻¹ [100], proche de l'acier au carbone ordinaire (12,5.10⁻⁶ K⁻¹).

Les travaux exposés ci-dessous, qui ont pour but d'optimiser la couche épaisse chargée, ont été menés en parallèle de l'optimisation de la couche primaire, c'est pourquoi les revêtements architecturés décrits dans cette partie seront tous constitués du primaire non optimisé issu du sol S1,7_H11_10⁻².

2.1. Elaboration de la couche épaisse chargée en zircone yttrée

Dans la partie III.3.2.2. il a été indiqué que les observations microscopiques montrent la présence d'agglomérats de nanoparticules de zircone dans la couche épaisse chargée. Cette nouvelle étude a pour but d'améliorer l'homogénéité de la couche chargée en évitant la présence de ces agrégats. Pour cela, une étude a été effectuée pour déterminer le meilleur moment d'introduction

des nanoparticules dans le sol, à savoir lors de la préparation du sol ou lors de sa maturation. La poudre de nanoparticules utilisée, notée TZ-8Y, est une poudre commerciale de zircone yttrée à 8 % molaire dispersable en solution aqueuse. Dans la poudre les nanoparticules sont présentes sous forme d'agrégats dont la taille est de l'ordre du micromètre.

Les tests d'immersion du revêtement architecturé décrit dans le chapitre III montraient un cloquage de celui-ci. Il s'agira dans cette partie de déterminer si le cloquage est dû à la présence de l'épaississant PEG 35000 ou bien des conditions de traitement thermique non adaptées à une telle architecture.

2.1.1. Caractérisation des nanoparticules de zircone (TZ-8Y)

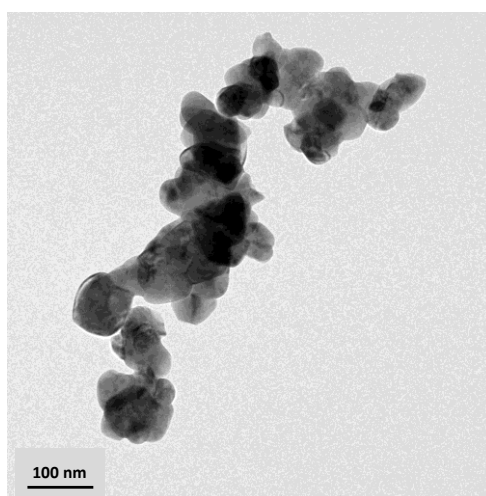


Figure 96 : Cliché MET de nanoparticules de zircone

Sur le cliché MET présenté sur la Figure 96, nous pouvons observer un agglomérat de nanoparticules de zircone yttrée d'une taille d'environ 0,6 μm en accord avec la granulométrie annoncée pour la poudre commerciale TZ-8Y (inférieure à 0,6 μm).

2.1.2. Couches chargées avec épaississant

a. Elaboration des sols hybrides chargés

Dans le protocole mis en œuvre au chapitre III, les nanoparticules de zircone TZ0 sont mises en suspension dans un mélange eau : isopropanol (1 : 25 volumique) et le sol hybride est incorporé à la suspension.

Dans cette étude il a été choisi de garder la formulation du sol hybride décrit dans le chapitre III. La poudre TZ-8Y est mise en suspension aqueuse. Les particules sont introduites dans le sol hybride soit lors de la préparation de celui-ci (au moment où l'on ajoute le cérium) soit au bout de

8h de maturation du sol hybride. Deux méthodes d'incorporation de la suspension au sol ont été testées :

1. Protocole 2 : à 8 h de maturation du sol hybride, on lui ajoute une suspension obtenue par addition de PEG à la suspension aqueuse de TZ-8 ($[H_2O + TZ-8Y] + PEG$).
2. Protocole 3 : au cours de l'élaboration du sol hybride on lui ajoute la suspension aqueuse de TZ-8, puis le nitrate de cérium et enfin le PEG ($[H_2O + TZ-8Y]$ puis $Ce(NO_3)_3$ puis PEG).

N.B. Le protocole 1 est celui décrit dans le chapitre 3 pour introduire les particules de zircone dans le sol hybride.

Ces deux sols hybrides, contenant du PEG (20 g.L^{-1}) et chargés de nanoparticules de zircone à 30 % massique ont pu être déposés sur la bicouche primaire issue du sol non optimisé (S1,7_H11_10⁻²) pour constituer deux revêtements architecturés. Le traitement thermique, noté TT1, consiste en un séchage intermédiaire de 50 °C pendant 1 heure entre deux dépôts, un séchage final de 50 °C pendant 30 minutes puis un traitement final de consolidation à 150 °C pendant 4 h. Il y aura donc deux séchages intermédiaires à 50 °C (le premier entre les deux dépôts de la bicouche primaire et un second séchage entre le second dépôt de la couche primaire et le dépôt de la couche épaisse).

b. Caractérisation des revêtements architecturés

Les deux revêtements architecturés présentent visuellement un aspect blanc homogène (Figure 97). Le protocole 3 conduit à un aspect plus marbré et transparent, cet effet n'est pas dû à la différence de viscosité qui est de $30 \pm 1 \text{ mPa.s}$ pour le protocole 3 et de $23 \pm 2 \text{ mPa.s}$ pour le protocole 2, mais semble provenir de la méthode d'incorporation.

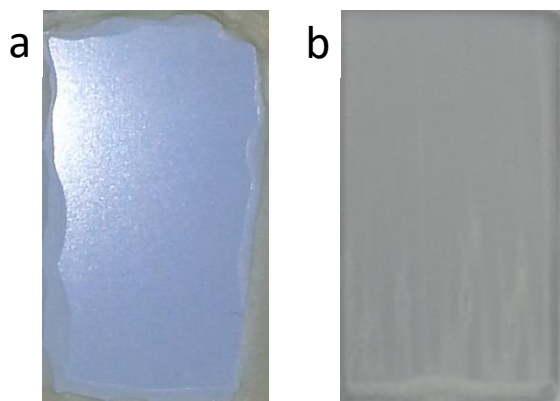


Figure 97 : Photographies de surface d'éprouvettes DC04 revêtues du revêtement architecturé selon le protocole 2 (a) et le protocole 3 (b)

Les micrographies de la Figure 98, obtenues par imagerie en électrons rétrodiffusés, montrent la surface des deux revêtements architecturés. Les contrastes observables révèlent une répartition homogène de la zircone (gris) mais également la présence de zones seulement composées d'hybride (zone noire). Des agglomérats de zircone de l'ordre du micromètre sont observables (gris clair) sur les micrographies. Aucune fissure n'est visible en surface des revêtements.

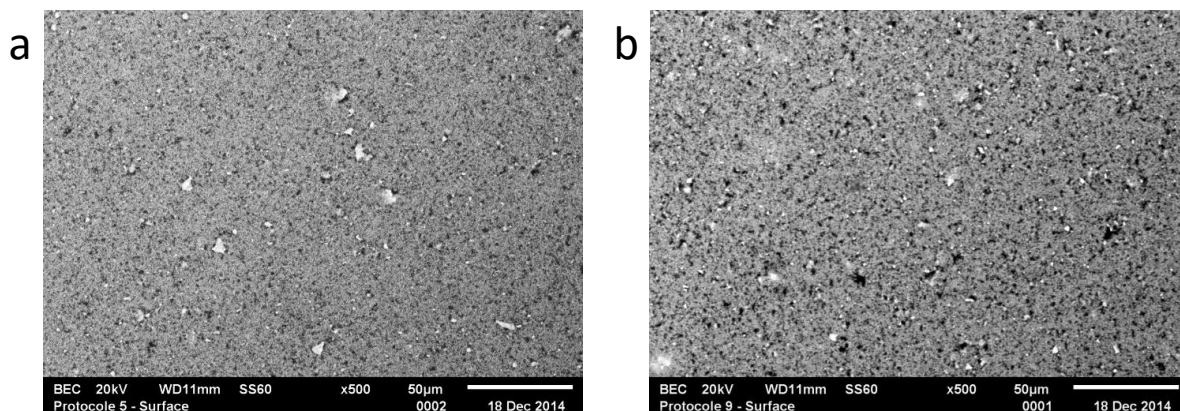


Figure 98 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface des revêtements architecturés obtenus selon le protocole 2 (a) et le protocole 3 (b)

La vue en coupe de ces revêtements observés par microscopie MEB est donnée en Figure 99. Ces micrographies permettent de constater que les couches chargées ont une épaisseur comprise entre 11 et 14 μm (protocole 2) ou 12 et 15 μm (protocole 3). Ces clichés sont en accord avec les observations de la surface des deux revêtements puisqu'on voit des agglomérats de zircone de l'ordre du micromètre uniformément répartis dans le revêtement. Sur la micrographie de la Figure 99b on peut observer près de la surface un agglomérat d'environ 5 μm .

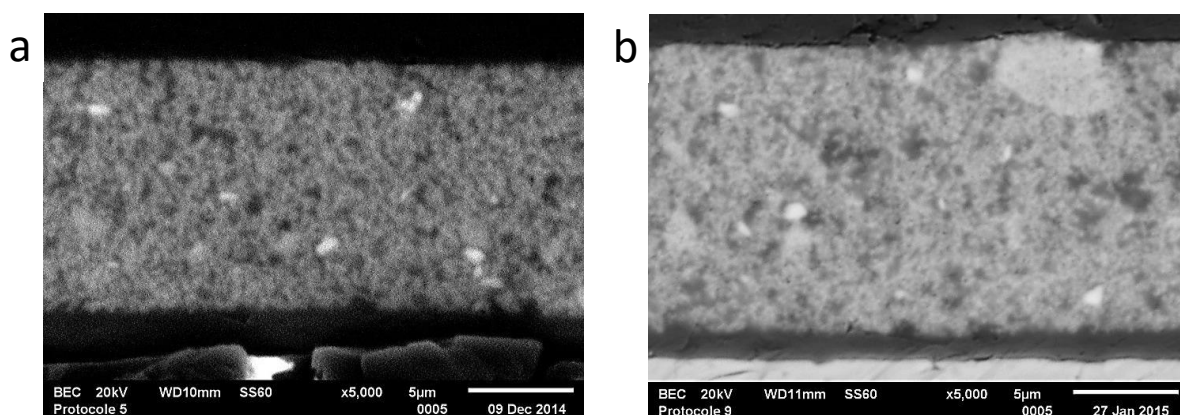


Figure 99 : Micrographies MEB de la vue en coupe des revêtements architecturés obtenus selon le protocole 2 (a) et le protocole 3 (b)

L'observation de l'interface bicouche primaire/couche chargée par microscopie à balayage met en évidence la bonne cohésion entre les deux types de couche aussi bien avec le protocole 2 que 3 (Figure 100).

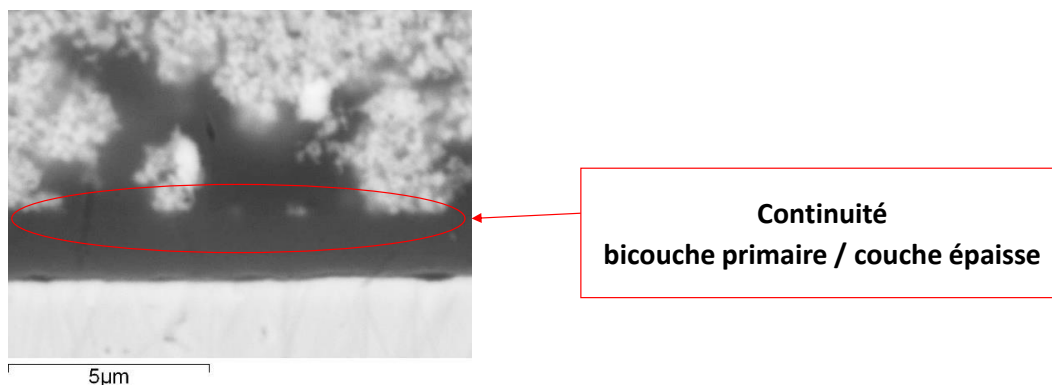


Figure 100 : Micrographie MEB de la vue en coupe du revêtement architecturé

L'étude des propriétés anticorrosion des deux revêtements architecturés a été réalisée par l'évaluation de la tenue en immersion dans l'eau de ville à 60 °C. Les essais d'immersion indiquent une tenue d'environ 100 heures, c'est-à-dire équivalente à celle de la bicouche primaire non optimisée seule, mais inférieure à celle du revêtement architecturé non optimisé décrit au chapitre 3 (200 heures). L'immersion conduit encore au cloquage du revêtement (Figure 101). Ce cloquage peut être attribué à deux causes : une mauvaise formation du réseau hybride due au plastifiant incorporé dans le revêtement chargé pour augmenter son épaisseur et/ou à un traitement thermique inadapté à l'architecture.

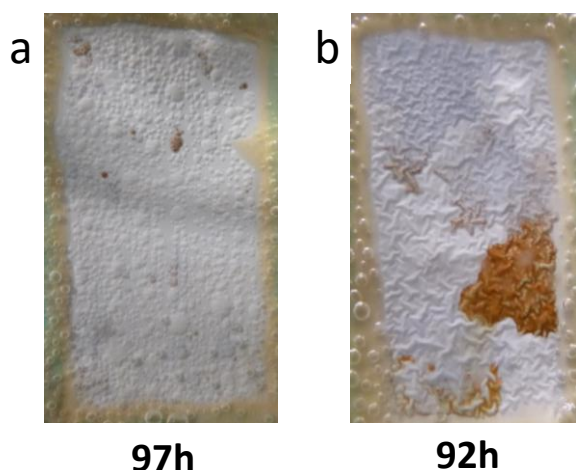


Figure 101 : Photographies d'éprouvettes DC04 revêtues après tests d'immersion ; couche chargée obtenue selon le protocole 2 (corrosion à 97h) (a) et le protocole 3 (corrosion à 92h) (b)

En conclusion, d'une part cette étude n'a pas permis de discriminer les deux protocoles (2 et 3) d'incorporation des particules de zircone yttrée dans le sol hybride. D'autre part dans les deux cas, la tenue en immersion des revêtements architecturés est inférieure à celle du revêtement non optimisé.

La suite de l'étude consistera à déterminer l'origine de la mauvaise tenue en immersion et du cloquage des revêtements architecturés avec l'évaluation de deux paramètres : tout d'abord la nécessité d'incorporer l'épaississant afin d'augmenter l'épaisseur du revêtement et ensuite l'optimisation du traitement thermique.

2.1.3. Couches chargées sans épaississant

a. Elaboration des sols hybrides chargés

L'objectif est de déterminer si le cloquage observé lors des tests d'immersion est dû à la présence, dans les conditions de traitement thermique utilisées, du plastifiant PEG 35000. Deux protocoles d'élaboration de couche chargée en nanoparticules de zircone yttrée sont comparés aux protocoles 2 et 3 de la partie précédente. Ces protocoles notés 4 et 5 ne mettent pas en œuvre de PEG, ils ne diffèrent que par le moment d'introduction des particules et sont respectivement les analogues des protocoles 2 et 3 :

1. Protocole 4 : à 8 h de maturation du sol hybride, on lui ajoute la suspension aqueuse de TZ-8 ($\text{H}_2\text{O} + \text{TZ-8Y}$).
2. Protocole 5 : au cours de l'élaboration du sol hybride on lui ajoute la suspension aqueuse de TZ-8 puis le nitrate de cérium ($[\text{H}_2\text{O} + \text{TZ-8Y}]$ puis $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$).

Comme pour les revêtements architecturés contenant du PEG, les sols hybrides sont chargés à 30% massique de nanoparticules de zircone yttrée et ils sont déposés sur la couche primaire issue du sol non optimisé. Le traitement thermique appliqué reste lui aussi identique (TT1 : entre deux dépôts séchage intermédiaire de 50 °C pendant 1 heure, séchage final de 50 °C pendant 30 minutes puis traitement à 150 °C pendant 4 h).

b. Caractérisation des revêtements architecturés

Le revêtement architecturé obtenu selon le protocole 4 présente visuellement un aspect blanc homogène (Figure 102). Par contre le protocole 5 conduit à un revêtement présentant un aspect très marbré, avec des marques de coulures et des zones plus transparentes que d'autres; cet aspect marbré est plus prononcé que celui obtenu avec le protocole 3.

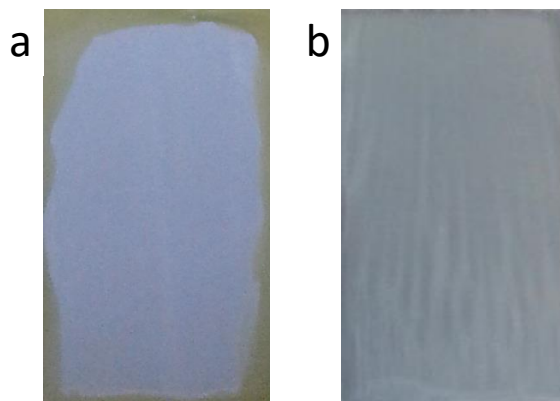


Figure 102 : Photographies de surface d'éprouvettes DC04 revêtues des revêtements architecturés selon le protocole 4 (a) et protocole 5 (b)

Les micrographies de la Figure 103 représentent la surface des revêtements architecturés chargés en nanoparticules de zircone yttrée élaborés selon les protocoles 4 et 5. Outre la répartition homogène des particules de zircone yttrée (gris) et de l'hybride (noir), on observe des agglomérats de particules de l'ordre du micromètre (gris clair), beaucoup plus nombreux dans le revêtement obtenu avec le protocole 5. Aucune fissure n'est visible en surface des revêtements chargés.

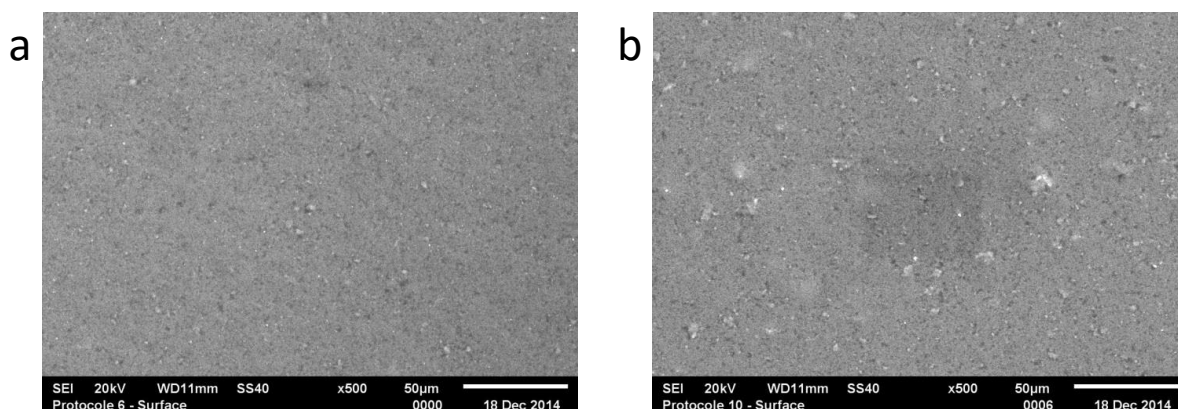


Figure 103 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface des revêtements architecturés obtenus selon le protocole 4 (a) et le protocole 5 (b)

Les clichés de la Figure 104 sont des micrographies MEB des revêtements architecturés en coupe. Ces micrographies permettent de constater la différence d'épaisseur des deux couches chargées : entre 11 et 14 μm pour le protocole 4 et entre 6 et 8 μm pour le protocole 5. L'introduction des particules au cours de l'élaboration du sol hybride (protocole 5) n'est donc pas favorable à l'obtention de la couche chargée puisqu'il conduit à des revêtements non homogènes et moins épais que ceux obtenus en introduisant les particules après élaboration du sol hybride. La formation du réseau hybride par les réactions d'hydrolyse et de condensation est donc modifiée par l'ajout précoce de la suspension de nanoparticules. Les protocoles 2 et 3 utilisant le PEG

conduisent à des épaisseurs de revêtements entre 12 et 15 μm ; l'introduction de PEG 35000 20 g.L^{-1} ne permet donc pas d'augmenter significativement l'épaisseur des revêtements.

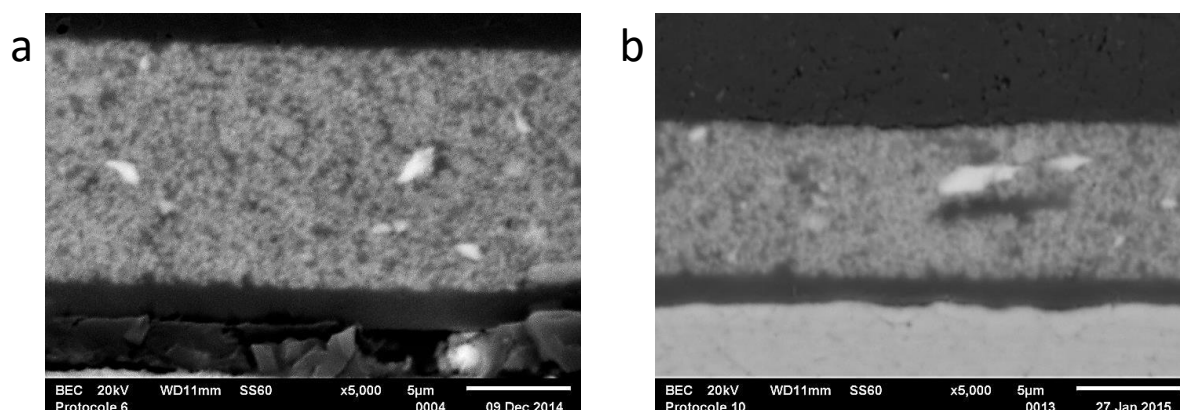


Figure 104 : Micrographies au MEB de la vue en coupe des revêtements architecturés obtenus selon le protocole 4 (a) et le protocole 5 (b)

L'étude des performances anticorrosion révèle à nouveau l'apparition du phénomène de cloquage des revêtements dès les premières heures d'immersion. Bien que les tenues en immersion soient en moyenne plus grandes, d'au moins une centaine d'heures (Figure 105), à celles observées pour les revêtements contenant du PEG, l'apparition de cloquage souligne importance des propriétés barrière nécessaires à la bonne tenue des revêtements.

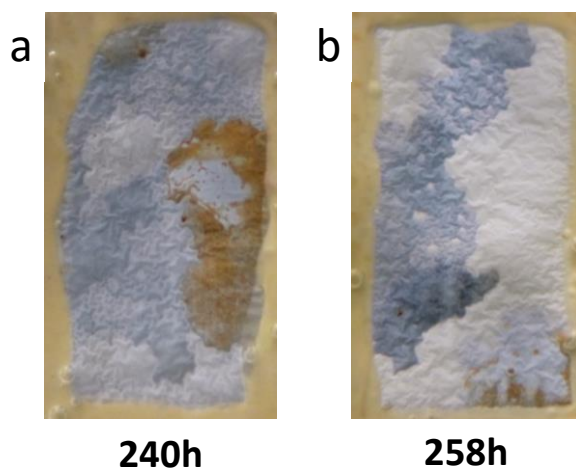


Figure 105 : Photographies d'éprouvettes DC04 revêtues après tests d'immersion ; couche chargée obtenue selon le protocole 4 (corrosion 240 h) (a) et le protocole 5 (corrosion à 258 h) (b)

La Figure 106 présente le diffractogramme issu de l'analyse des rayons X de la couche épaisse chargée de nanoparticules de TZ-8Y. Les pics correspondant aux raies de diffraction de la zircone ont pu être indexés dans le système quadratique en accord avec la fiche JCPDS n° 01-082-1244.

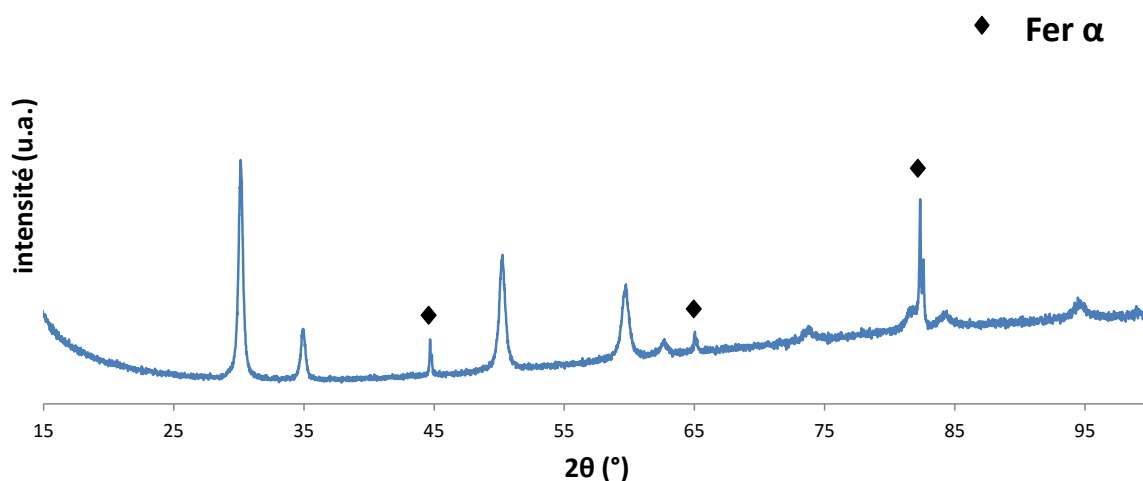


Figure 106 : Diffractogramme issu de l'analyse réalisée par diffraction des rayons X de la couche épaisse chargée de nanoparticules de zircon

En conclusion, l'introduction des particules durant la maturation (8 h) conduit à des revêtements architecturés d'aspect visuel homogène. Dans tous les cas, des agglomérats de nanoparticules de zircon sont visibles à la surface des revêtements. L'utilisation du PEG 35000 à 20 g.L⁻¹ ne permet pas d'augmenter notablement l'épaisseur de la couche chargée. Une amélioration des tenues en corrosion (environ 200 heures) a été observée avec la suppression de l'épaississant mais le cloquage du revêtement est toujours observé. A présent, l'étude s'oriente vers la vérification de la seconde hypothèse formulée pour expliquer l'origine du cloquage du revêtement à savoir l'efficacité du traitement thermique.

2.2. Optimisation du traitement thermique

Lors du traitement thermique des revêtements élaborés par voie sol-gel, deux étapes sont nécessaires pour obtenir un revêtement conforme. Une première étape de séchage, généralement conduite à une température inférieure à 100 °C, permet l'évaporation des solvants (ici le 2-propanol mais également le méthanol issu des réactions d'hydrolyse et/ou d'alcoxolation des groupements alcoxysilanes). Une deuxième étape, à une température supérieure à 100 °C, est nécessaire pour consolider le revêtement, sa durée est variable selon l'épaisseur des revêtements à traiter. C'est lors de cette étape que la polymérisation du réseau hybride organique-inorganique est achevée.

L'objectif de cette étude est donc d'optimiser l'efficacité du traitement thermique de façon à mieux consolider les revêtements architecturés et améliorer les propriétés barrière. Pour mémoire le traitement thermique TT1 appliqué jusqu'ici consiste en un séchage intermédiaire de 50 °C pendant 1 heure entre deux dépôts, un séchage final de 50 °C pendant 30 minutes puis traitement à

150 °C pendant 4 h. Il a été décidé de mettre en œuvre un second traitement thermique TT2 qui consiste à remplacer l'étape de séchage entre la bicouche primaire et la couche chargée par un traitement thermique de consolidation de 4h à 150 °C.

A ce jour, ce nouveau traitement thermique TT2 n'a été mis en œuvre que sur le revêtement architecturé obtenu avec le protocole 2 d'incorporation des nanoparticules (présence de PEG et ajout de la suspension de nanoparticules à 8 h de maturation).

La Figure 107 présente les micrographies MEB des coupes de ce revêtement élaboré avec les traitements thermiques TT1 (Figure 107a) et TT2 (Figure 107b). On constate que les couches chargées ont une épaisseur comprise entre 11 et 16 µm pour les deux traitements thermiques utilisés. L'observation à un plus grand grossissement de l'interface bicouche primaire - couche épaisse chargée ne permet pas non plus de discriminer les deux traitements thermiques.

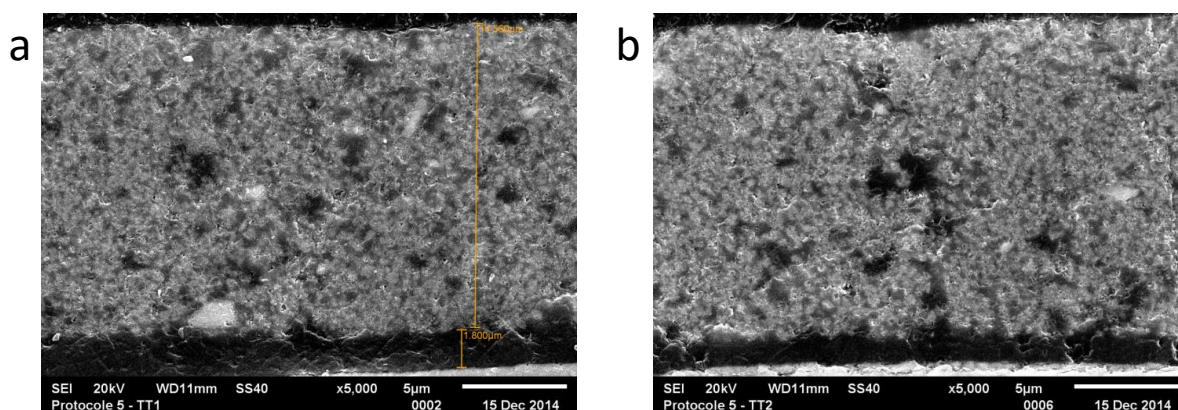


Figure 107 : Micrographies MEB de la vue en coupe des revêtements architecturés obtenus selon le protocole 2 avec le traitement thermique TT1 (a) et le traitement thermique TT2 (b)

Le résultat du test d'immersion dans l'eau de ville à 60 °C révèle une amélioration de la tenue en immersion pour les éprouvettes ayant subi le traitement thermique TT2 (Figure 108). En effet, dans ce cas aucun cloquage n'est observé jusqu'à la limite de la résistance à la corrosion des éprouvettes. Ce résultat montre donc que le cloquage était dû à une mauvaise cohésion entre la bicouche primaire et la couche chargée, elle est améliorée avec un traitement thermique plus long et intense. La tenue à la corrosion est ainsi bien améliorée puisque elle est prolongée à 516 heures contre 97 heures avec TT1.

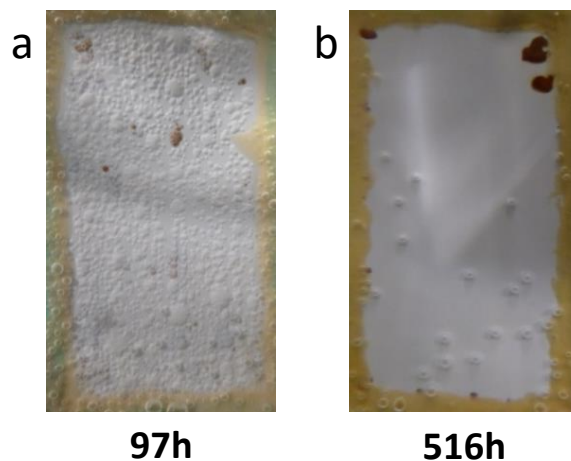


Figure 108 : Photographies d'éprouvettes DC04 revêtues après tests d'immersion ; couche chargée obtenue selon le protocole 2 TT1 (corrosion 97 h) (a) et le protocole 2 TT2 (corrosion à 516 h) (b)

Le Tableau 25 répertorie, pour chaque protocole, les épaisseurs de la couche chargée ainsi que les tenues en immersion des revêtements dans de l'eau de ville (arrondies à la dizaine d'heures).

Protocoles	Moment d'incorporation des nanoparticules de TZ-8Y au sol	Mode d'incorporation des nanoparticules de TZ-8Y au sol	Polyéthylène glycol 35000 g/mol	Traitement thermique	Epaisseur Couche chargée	Apparition de Cloquage	Tenue en immersion (h)
2	A 8 h de maturation	(H ₂ O + TZ-8Y) + PEG	20 g.L ⁻¹	1	11 à 14 µm	Dès 24h	Jusqu'à 100h
				2	14 à 16 µm	Pas de cloquage	Jusqu'à 500h
3	Pendant l'élaboration du sol hybride	(H ₂ O + TZ-8Y) puis Ce(NO ₃) ₃ puis PEG	20 g.L ⁻¹	1	12 à 15 µm	Dès 24h	Jusqu'à 100h
4	A 8 h de maturation	H ₂ O + TZ-8Y	/	1	11 à 14 µm	Dès 24h	Jusqu'à 250h
5	A 8 h de maturation	(H ₂ O + TZ-8Y) puis Ce(NO ₃) ₃	/	1	6 à 8 µm	Dès 24h	Jusqu'à 250h

Tableau 25 : Récapitulatif des différents protocoles d'élaboration de la couche chargée en nanoparticules de zircone yttrée et des propriétés des revêtements correspondants (épaisseurs, tenue en immersion) dans l'eau de ville à 60 °C

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence l'influence du traitement thermique sur le comportement en immersion des revêtements architecturés en jouant sur la consolidation de la couche primaire avant l'application de la couche chargée. Lorsque la bicouche primaire subit un traitement thermique plus intense, en durée et en température, lui permettant une consolidation suffisante, il n'est pas observé de cloquage des revêtements architecturés lors du test

d'immersion. Le traitement thermique TT2 n'est pas optimisé. Une investigation sur la durée et la température du traitement thermique pourra être effectuée pour réduire le rapport énergie/temps et pour améliorer les propriétés finales des revêtements.

3. Conclusion

Un protocole opératoire d'un sol hybride et d'un sol hybride chargé en nanoparticules de zirconium a été mis au point et optimisé.

Dans le cas de la bicouche primaire, il a été montré que les paramètres d'élaboration tels que la concentration en inhibiteur de corrosion, le rapport molaire en précurseurs ainsi que le taux d'hydrolyse jouent un rôle clé dans la formation d'un réseau hybride organique-inorganique barrière à l'environnement. Une formulation optimisée conduit à une bicouche primaire adhérente, couvrante et nivelante. L'évaluation de ces propriétés anticorrosion a révélé des tenues en immersion très performantes allant jusqu'à 1000 heures, objectif fixé dans ces travaux.

Des éléments de réponse relatifs aux différences de performance des revêtements ont été apportés par la spectroscopie RMN. En particulier, l'analyse par RMN bidimensionnelle a permis de déterminer précisément l'environnement de l'aluminium dans la matrice hybride non accessible en RMN unidimensionnelle. Cette technique a permis de mettre en évidence que le taux d'hydrolyse et la concentration en cérium sont très influents sur la structure du réseau inorganique. En ce qui concerne l'influence du taux d'hydrolyse, la proportion d'atomes d'aluminium en site déformé augmente quand le taux d'hydrolyse diminue, ce qui se traduit par une augmentation de la condensation du réseau. Il est de plus démontré pour la première fois que l'augmentation de la concentration en cérium jusqu'à une valeur de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ est bénéfique pour les propriétés anticorrosion du revêtement, il joue à la fois un rôle d'ion compensateur de charge et d'inhibiteur de corrosion. Il favorise ainsi la condensation de ce même réseau inorganique en forçant la coordinance quatre de l'aluminium. Des caractérisations structurales doivent être poursuivies pour confirmer l'existence d'une phase à base d'oxy-hydroxyde d'aluminium dans laquelle l'atome d'aluminium adopte une coordinance six, espèce majoritaire dans le réseau organo-alumino-silcaté du système hybride élaboré dans ce travail.

Dans le cas du sol chargé, il a été montré que le type de nanoparticules, le milieu de mise en suspension et le moment de l'introduction (début ou pendant la maturation) dans le sol hybride sont des critères importants. Les différents protocoles mis en œuvre ont permis d'obtenir des revêtements architecturés homogènes d'épaisseur comprise entre 6 et 16 μm . Les travaux réalisés

ont permis de montrer qu'il était possible de s'affranchir de l'introduction de plastifiant tel que le PEG 35 000 pour l'obtention d'un revêtement atteignant l'épaisseur visée de 15 μm . Le traitement thermique est également un paramètre d'amélioration contre le cloquage du revêtement architecturé lors des essais en immersion. L'évaluation des propriétés anticorrosion a révélé des tenues en immersion allant jusqu'à 500 heures dans le cas des revêtements architecturés de couche épaisse optimisée, soit une amélioration de 300 heures par rapport au revêtement non optimisé décrit au chapitre 3. Il est envisageable d'améliorer encore cette valeur de 500 heures en poursuivant l'étude sur le second traitement thermique.

La combinaison de la bicouche primaire optimisée (1000 heures de tenue en immersion) avec la couche chargée optimisée devrait conduire à un revêtement architecturé très performant.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Le contexte dans lequel s'est inscrite cette thèse est un contexte économique et réglementaire puisque l'objectif est de diminuer les coûts de conception des produits du secteur industriel de la mécanique et également de développer des matériaux conformes au règlement REACH. Pour cela, la stratégie est de développer un système innovant pour la protection anticorrosion et anti-usure de l'acier au carbone DC04 en vue du remplacement de l'acier inoxydable 316L.

Une étude bibliographique a mis en évidence l'intérêt du procédé sol-gel dans l'obtention de revêtements hybrides performants et multifonctionnels tant pour la protection anticorrosion qu'anti-usure. Cependant l'utilisation du procédé sol gel sur des aciers non ou faiblement alliés reste relativement inexplorée, aucune publication ne traite de tels revêtements sur l'acier DC04. Les revêtements élaborés sur d'autres aciers non alliés n'apportent pas une protection suffisante puisque la protection maximale est de 48h dans NaCl à 3,5 %. Les revêtements multicouches ont donc été imaginés pour améliorer cette protection, cependant, à ce jour, il n'existe pas de revêtement architecturé réalisé dans sa totalité par le procédé sol-gel. La technique de dépôt par trempage-retrait est un moyen de laboratoire permettant de montrer la faisabilité du revêtement architecturé, ultérieurement elle pourra être adaptée à d'autres techniques de dépôt utilisées dans l'industrie, par exemple la pulvérisation. La densification par laser de revêtements inorganiques est une technologie innovante mais nécessite encore des développements. Elle est à ce jour encore inexploitée sur des substrats revêtus par un hybride organique-inorganique.

Il s'est d'abord agi de montrer la faisabilité du développement d'un revêtement hybride architecturé nanocomposite, élaboré par voie sol-gel sur l'acier DC04 très sensible à la corrosion. Ce revêtement architecturé est constitué d'une couche primaire et d'une couche épaisse chargée et densifiée en extrême surface. Pour élaborer la couche primaire, une formulation d'un sol à base de précurseurs d'aluminium et de silicium a été mise au point. La mise en forme a conduit à une bicouche primaire hybride couvrante, nivelante et conforme à la topographie accidentée du substrat DC04. Son épaisseur minimale est de l'ordre de 2 μm . Les propriétés anticorrosion sont prometteuses : environ 100 heures en immersion dans une eau de ville à la température de 60 °C, dans un milieu par conséquent relativement agressif.

Cette bicouche primaire mise au point, l'objectif a été d'augmenter l'effet barrière du revêtement au milieu environnant. Pour se faire, une couche hybride chargée de nanoparticules de zircone à deux taux de charges de 30 et 40 % a été déposée sur la bicouche primaire démontrant avec cette dernière une bonne affinité chimique. Cette architecture, basée sur un gradient de

concentration de l'hybride organique inorganique et de nanoparticules de zircone, a conduit à l'amélioration des propriétés anticorrosion, multipliées par un facteur 2. Cependant, les performances encore insuffisantes et un phénomène de cloquage ont rendu compte de la pénétration du milieu d'immersion dans le revêtement.

Afin de renforcer les propriétés mécaniques mais également barrière du système protecteur, une densification de l'extrême surface a été réalisée. Ainsi, il a été démontré que la technique laser permet de réaliser une densification en extrême surface de la matrice organo-alumino-silicatée. La densification par laser de l'extrême surface d'une telle matrice hybride est un moyen d'optimisation prometteur et innovant pour l'atteinte des propriétés recherchées.

Les systèmes architecturés ont été caractérisés par une méthode innovante qui combine les tests d'usure Taber, les observations microstructurales et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'intérêt de cette combinaison pour évaluer l'influence de l'usure abrasive sur les propriétés anticorrosion a été démontré sur des revêtements architecturés élaborés par voie sol-gel et de faible épaisseur. L'effet de la charge incorporée dans la matrice hybride a montré une influence significative du niveau d'endommagement des revêtements lors des cycles d'abrasion. Notamment la perte de protection contre la corrosion de la couche la plus faiblement chargée (30 % massique) a été attribuée à la formation de défauts localisés après enlèvement de matière. Par contre, la couche la plus fortement chargée en zircone (40 % massique) a montré un comportement anticorrosion et anti-usure intéressant avec la formation d'une couche compactée en extrême surface de la couche chargée fournissant un effet barrière à la pénétration du milieu testé.

Une fois démontré que la technologie sol-gel offre la possibilité d'élaborer des systèmes architecturés innovants pour la protection anticorrosion et anti-usure de l'acier DC04, une optimisation des différentes couches constitutives de l'architecture a été effectuée.

Dans le cas de la bicouche primaire, il a été montré que la concentration en inhibiteur de corrosion, le rapport molaire en précurseurs ainsi que le taux d'hydrolyse jouent un rôle clé dans la formation d'un réseau hybride organique-inorganique performant. Pour un taux d'hydrolyse de 11, la concentration maximale en nitrate de cérium est incorporée dans le réseau est de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, alors qu'un taux d'hydrolyse de 3 permet d'augmenter la concentration à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. La modification de la structure de la matrice hybride organique-inorganique permet donc l'insertion d'une plus grande quantité de cérium sans détériorer les propriétés anticorrosion du revêtement. La bicouche primaire obtenue dans ces conditions est adhérente, couvrante, nivelante et présente des propriétés anticorrosion très performantes, résistant jusqu'à 1000 heures lors de l'immersion dans l'eau de ville à 60°C .

Des analyses spectroscopiques par RMN des noyaux ^{13}C , ^{29}Si et ^{27}Al mettent en évidence l'importance de contrôler les réactions de polymérisation inorganique et organique pour l'obtention de revêtements performants en anticorrosion. L'analyse RMN ^{13}C et ^{29}Si montre l'influence du traitement thermique sur l'avancement de la polymérisation organique fortement impactée par une faible variation de température mais qui impacte dans une moindre mesure la polymérisation inorganique.

L'analyse par RMN ^{27}Al bidimensionnelle permet d'apporter des précisions sur l'environnement de l'aluminium et son rôle dans la matrice hybride. Le taux d'hydrolyse et la concentration en cérium sont très influents sur la structure du réseau inorganique : la proportion d'atomes d'aluminium en site tétraédrique déformé augmente quand le taux d'hydrolyse diminue, ce qui se traduit par une augmentation de la condensation du réseau inorganique. Il est de plus démontré, pour la première fois, que l'augmentation de la concentration en cérium jusqu'à une valeur de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ est bénéfique pour les propriétés anticorrosion du revêtement. En effet, le cérium joue à la fois un rôle d'inhibiteur de corrosion mais également d'ion compensateur de charge du réseau. Il favorise ainsi la condensation de ce même réseau inorganique en forçant la coordinance quatre de l'aluminium. Des caractérisations structurales doivent être poursuivies pour confirmer l'existence d'une phase à base d'oxy-hydroxyde d'aluminium dans laquelle l'atome d'aluminium adopte une coordinance six, espèce majoritaire dans le réseau organo-alumino-silicaté du système hybride élaboré dans ce travail.

Dans le cas du sol chargé, le milieu (poudre ou solution) et le moment de l'introduction des nanoparticules de zircone yttrée dans le sol hybride sont des critères importants : une suspension aqueuse introduite à 8 h de maturation sera privilégiée. Il est possible de s'affranchir de l'introduction de plastifiant (PEG 35 000) pour l'obtention d'un revêtement architecturé de $15 \mu\text{m}$ d'épaisseur, exempt d'agréats, et ne présentant pas de cloquage en immersion. Le traitement thermique est également un paramètre d'amélioration contre le cloquage du revêtement architecturé. Un revêtement constitué de la couche primaire non optimisée et de la couche chargée optimisée présente une tenue en immersion de 500 heures, soit une amélioration de 300 heures par rapport au revêtement élaboré avec une couche chargée non optimisée. Il est donc envisageable d'améliorer encore cette valeur en poursuivant l'étude sur le traitement thermique. La combinaison de la bicouche primaire optimisée (1000 heures de tenue en immersion) avec la couche chargée optimisée devrait conduire à un revêtement architecturé très performant.

En conclusion, dans ce travail, nous avons démontré que la technologie sol-gel offre la possibilité de synthétiser des systèmes architecturés innovants pour la protection anticorrosion et anti-usure. Des revêtements prometteurs ont été déposés sur un substrat en acier DC04 très sensible

à la corrosion et de topographie irrégulière. L'architecture est basée sur un gradient de concentration de couches hybrides non chargées et chargées de nanoparticules de zircone, dont le caractère multifonctionnel est bien adapté aux propriétés recherchées.

En perspective de ce travail,

- la faisabilité de la densification d'un revêtement hybride organique-inorganique par traitement laser a été montrée. Il s'agit d'un procédé complexe qui pourrait trouver des applications dans des systèmes à haute valeur ajoutée. Des études d'optimisation sont à poursuivre dans cette voie.
- Dans l'idée de s'affranchir de l'étape délicate de densification, nous avons initié une étude consistant à élaborer une couche toute inorganique en extrême surface du revêtement architecturé par voie sol-gel. Les premiers résultats obtenus appuyés par des observations microstructurales sont très encourageants. La Figure 109 présente le revêtement architecturé abouti sur lequel est déposé un sol de nanoparticules de boehmite. Des caractérisations structurales (DRX à différents angles), microstructurales et mécaniques (nanoscratch, nanoindentation) sont à poursuivre pour valider la possibilité d'obtenir un revêtement tout sol-gel.

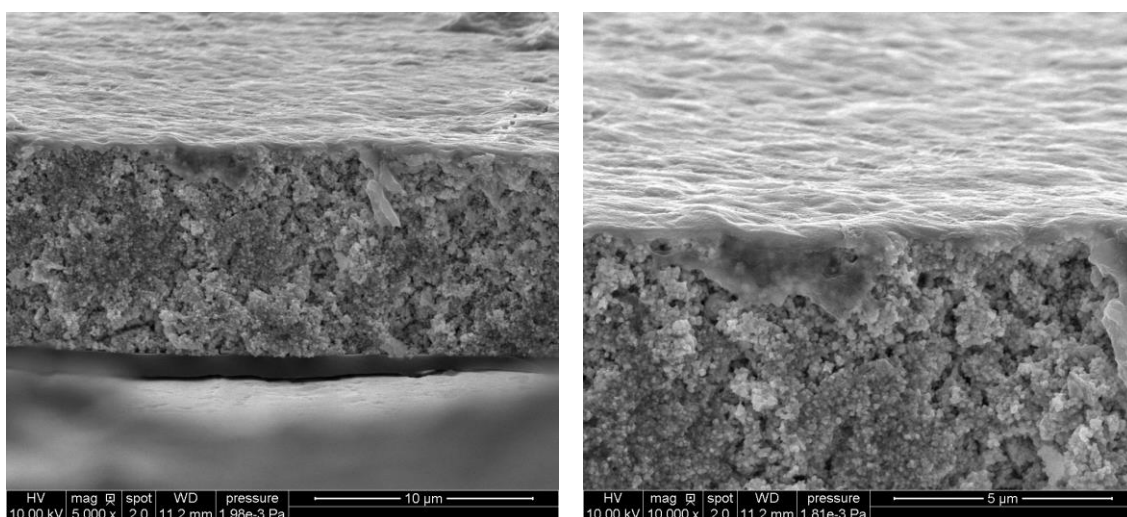


Figure 109 : Micrographies MEB-FEG de la vue en coupe des revêtements architecturés présentant une couche toute inorganique en surface

- Le transfert de la bicouche primaire sur substrat de fonte, matériau de plus faible coût d'achat que l'acier DC04 a été réalisé pendant ces travaux de thèse. Ce sont des fontes à graphite sphéroïdal dans lesquelles le graphite se présente sous forme de nodules (sphéroïdes) (Figure 110) qui peuvent être débouchant en surface (Figure 111). Cette microstructure particulière lui confère des caractéristiques mécaniques proches de l'acier. Afin d'atteindre le taux de recouvrement requis pour ce type de substrat, un revêtement plus épais a été mis en forme en tricouche atteignant des épaisseurs allant de 6 à 14 μm (Figure 112) selon la vitesse de retrait employée. Les tenues d'immersion dans l'eau de ville à 60 °C jusqu'à 1250 heures (Figure 113) montrent la faisabilité du transfert des résultats obtenus sur acier sur des matériaux de microstructure et état de surface différents, tout en conservant les performances des systèmes protecteurs élaborés.

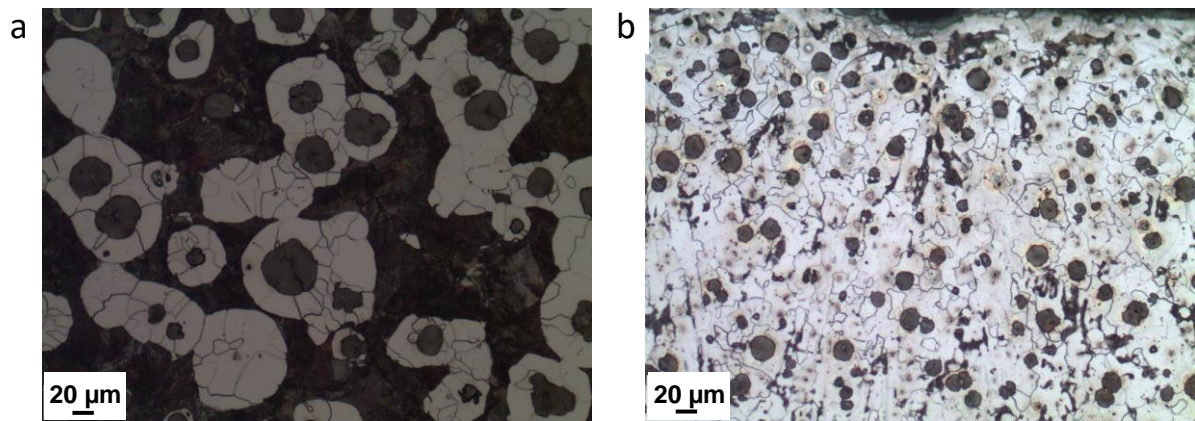


Figure 110 : Microscopies optiques de surfaces de fontes brutes après attaque chimique du cœur (a) et de la bordure d'éprouvette (b)

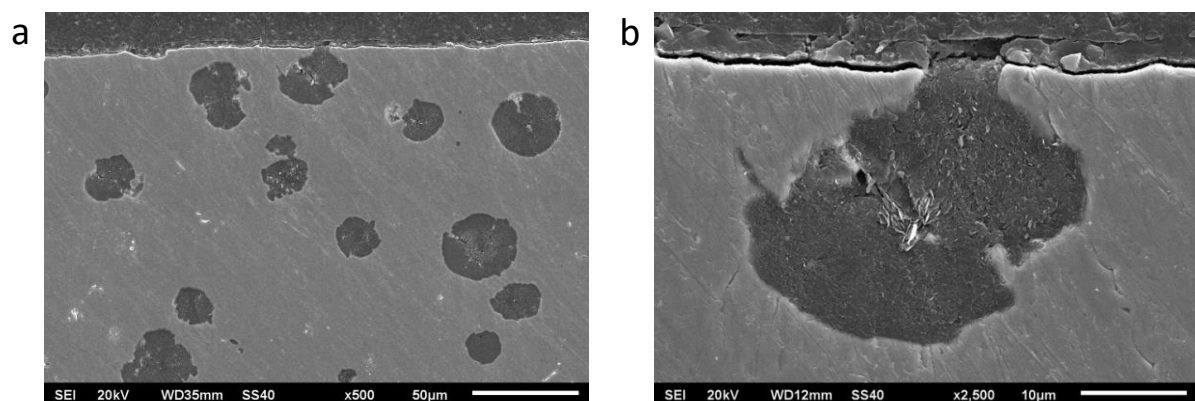


Figure 111 : Micrographies au MEB d'une coupe d'une fonte à graphite sphéroïdal brute (a) Grossissement x500 et (b) Grossissement x2500 sur un nodule affleurant la surface

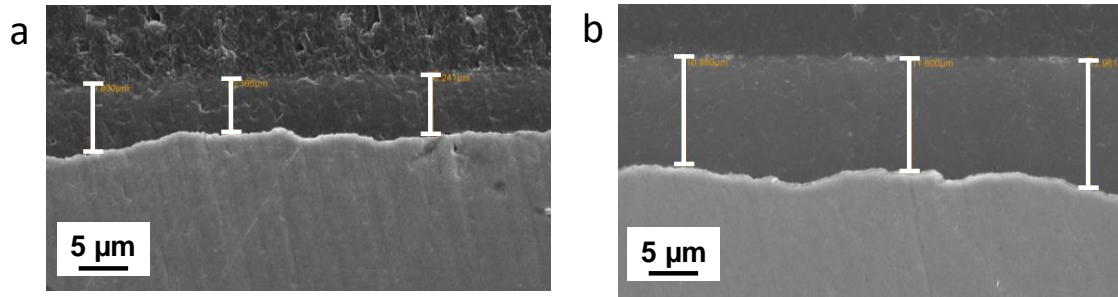


Figure 112 : Micrographies MEB de la vue en coupe du tricouche primaire S1,7_H3_5.10⁻² sur fonte rectifiée ;
vr = 200 mm/min (a) ; vr = 200 mm/min (b)

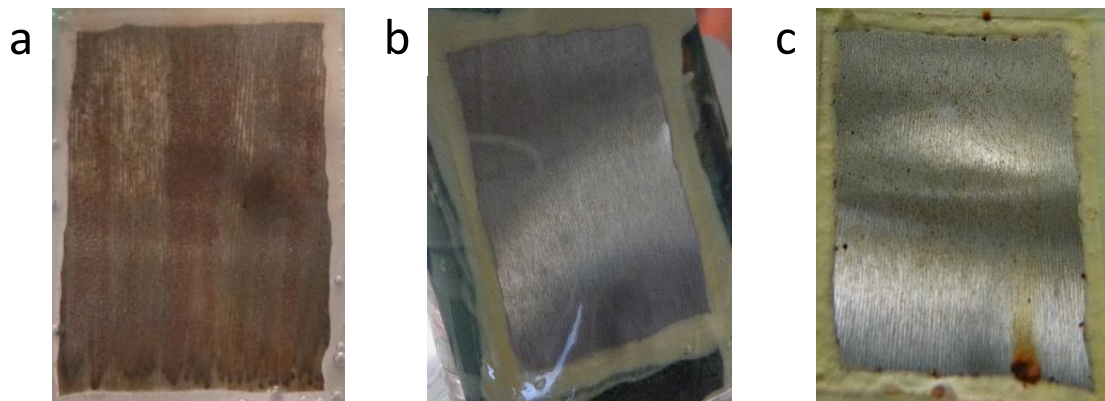


Figure 113: Evaluation des propriétés anticorrosion dans l'eau de ville à 60 °C de la fonte non revêtue après 4 h (a) et revêtue
du sol S1,7_H3_5.10⁻² après 1000h, vr = 200 mm/min (b) ; après 1120h, vr = 400 mm/min (b)

- il est à présent indispensable de continuer à développer le transfert d'échelle avec notamment dans un premier temps le traitement de pièces simples d'acier ou de fonte afin d'évaluer les paramètres d'adaptation de la formulation aux exigences de ce transfert.

Références bibliographiques

- [1] W.D. Callister, Science et Génie des matériaux, (2001).
- [2] G. Murry, Transformations dans les aciers, Tech. L'ingénieur, M 1115, (2013).
- [3] Les aciers non alliés, Tech. L'ingénieur, TBA 1048, (2015).
- [4] P. Cunat, Aciers inoxydables : Critères de choix et structure, Tech. L'ingénieur, M 4540, (2000).
- [5] G. David, Les aciers inoxydables : Propriétés - mise en forme - emploi - normes, Tec et Doc, (1990).
- [6] G.M. J. Barralis, Précis de métallurgie, Elaboration, structures-propriétés, normalisation, AFNOR/Nath, (2005).
- [7] J.-P. Muzeau, Lexique de construction métallique et de résistance des matériaux, Eyrolles, (2013).
- [8] B. Thomas, J.-H. Schmitt, Durcissement des aciers - Rôle de la microstructure, Tech. l'Ingénieur, M 4341, (2002).
- [9] M. Sablier, Tôles pour mise en forme, Tech. L'ingénieur, BM 7518, (2015).
- [10] Les Fontes, Tech. L'ingénieur, TBA 1064, (2013).
- [11] J. Jault, Fontes à graphite sphéroïdal - Propriétés d'utilisation, 33 (2012) 0–25.
- [12] L.G.Z. Shang, Shaft corrosion problem for the circulating water pump and treatment, Electr. Power., 39 (2006) 52–5.
- [13] D. Paris, Électrozingage, Tech. L'ingénieur, M 1600, (2015).
- [14] Production of pump and compressor pipes of new generation, Stal', 8 (2002) 74–75.
- [15] M. Sablier, Aciers galvanisés : un traitement de surface pour l'anticorrosion, COR 380, (2015).
- [16] P. Benaben, Nickelage électrolytique, M 1611, (2015).
- [17] Lacourcelle, Nickelage chimique, Tech. L'ingénieur, M 1565.
- [18] N.A.V.A.S. Bogoslovskij, Electroless nickel plating is perspective method of applying the coatings during machine part reconditioning, 6 (2003) 33–35.
- [19] R.J. Ilewellyn; D.S. Y. Xie, Amorphous diamond coating of tungsten carbide and titanium carbonitride for erosive slurry pump component service, Wear, 250-51 PAR (2001) 88–99.
- [20] N. Zhuk Yuri, Thick nano-structured CVD coating HARDIDE as enabler for engineering systems in extreme wear and erosion conditions, Mater. Sci. Technol. Conf. Exhib., 3 (2007) 1970–1981.
- [21] R. C. Tucker, Surface engineering technologies, Adv. Mater. Process., 160 (2002) 36–38.
- [22] J.A.G. J. de Damborenea, C. Navas, M.A. Arenas, A. Conde, Corrosion-erosion of TiN-PVD coatings in collagen and cellulose meat casing, Surf. Coat. Technol., 201 (2007) 5751–5757.
- [23] M.O. D. Lusk , M. Gore , B. Boardman , D. Upadhyaya , T. Casserly, A high corrosion and wear resistant interior surface coating for use in oilfield applications, Adv. Mater. Process. Technol., 83-86 (2010) 592–600.
- [24] New Coating Reduces Corrosion And Erosion, Mater. Technol., 20 (2005) 54.
- [25] S.H. C. Hu, Failure analysis of plungers sprayed by Ni-base alloy on hydraulic feedback subsurface pump, J. Chin. Soc. Corros. Prot., 32 80–84.
- [26] L. Taijiang, L. Wei, L. Yong, L. Fuguang, L. Liying, W. Bo, Development and application of repairing and protection technologies for desulfurization pump, Mater. Process. Technol. II., 538-541 (2012) 290–297.

- [27] F.S. A. Dwars, W. Kochanowski, B. Schramm, Application of thermally sprayed coatings of the type WC/CoCr in reverse osmosis processes for seawater desalination, *Mater. Corros.*, 59 (2008) 870–877.
- [28] B. Ferree, New thermal spray coating technology for corrosion/erosion protection, *Int. Therm. Spray Conf. 2003, Adv. Sci. Appl. Technol.*, (2003) 549–551.
- [29] A.T. J.F. Santa, L.A. Espitia, J.A. Blanco, S.A. Romo, Slurry and cavitation erosion resistance of thermal spray coatings, *Wear*, 267 (2009) 160–167.
- [30] A.S.M. A.P.Mitina, L.V.Frolova, Corrosion resistance of some coatings for protection of well sucker-rod pumps, *Korroz. Mater. Zashchita.*, 5 (2003) 43–45.
- [31] T.M.E.B.A. M. M. Stack, Mapping erosion-corrosion of WC/Co-Cr based composite coatings: Particle velocity and applied potential effects, *Surf. and Coat. Technol., Surf. Coatings Technol.*, 201 (2006) 1335–1347.
- [32] J. Scholz, Coatings extend condenser life, *Power.*, 147 (2003) 20–22.
- [33] F. Linyan, Double anode electric injection oil fuel pump, CN201144748.
- [34] D.C.S.F. T Page McAndrew, J. Petersheim, M. Audenaert, Tackling Cavitation Erosion With Polyimide-11 Power coatings, *Pumps Syst.*, 13 (2005) 20–24.
- [35] W.D. B. Germaine, P. Meuter, Applications of advanced materials in centrifugal pumps, *Second Int. Symp. Adv. Mater. Fluid Mach. 2004*, (2004) 29–46.
- [36] S. Rossi, F. Deflorian, L. Fontanari, a. Cambuzzi, P.L. Bonora, Electrochemical measurements to evaluate the damage due to abrasion on organic protective system, *Prog. Org. Coat.*, 52 (2005) 288–297.
- [37] S. Ahmad, a. P. Gupta, E. Sharmin, M. Alam, S.K. Pandey, Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints, *Prog. Org. Coat.*, 54 (2005) 248–255.
- [38] M. Qian, A. McIntosh Soutar, X.H. Tan, X.T. Zeng, S.L. Wijesinghe, Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel, *Thin Solid Films.*, 517 (2009) 5237–5242.
- [39] I. Díaz, B. Chico, D. De La Fuente, J. Simancas, J.M. Vega, M. Morcillo, Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study, *Prog. Org. Coat.*, 69 (2010) 278–286.
- [40] S. Rossi, F. Deflorian, M. Risatti, Modified Taber apparatus and new test geometry to evaluate the reduction of organic coatings corrosion protective properties induced by abrasive particles, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 1173–1179.
- [41] a. Cambuzzi, S. Rossi, F. Deflorian, Reduction on protective properties of organic coatings produced by abrasive particles, *Wear*, 258 (2005) 1696–1705.
- [42] B.N. Grgur, M.M. Gvozdenović, V.B. Mišković-Stanković, Z. Kačarević-Popović, Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution, *Prog. Org. Coat.*, 56 (2006) 214–219.
- [43] A.K. C. Pauly, B. Schramm, A. Dwars, Do coatings protect against corrosion and wear?, *World Pumps*, 470 (2005) 32–38.
- [44] G. Ruhi, O.P. Modi, a. S.K. Sinha, I.B. Singh, Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 639–649.
- [45] G. Ruhi, O.P. Modi, I.B. Singh, a. K. Jha, a. H. Yegneswaran, Wear and electrochemical characterization of sol-gel alumina coating on chemically pre-treated mild steel substrate, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 1866–1872.
- [46] S.K. Tiwari, R.K. Sahu, a. K. Pramanick, R. Singh, Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011) 4960–4967.

- [47] S.K. Tiwari, M. Tripathi, R. Singh, Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol-gel method, *Corros. Sci.* 63 (2012) 334–341.
- [48] L. Fedrizzi, F. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3715–3724.
- [49] M. a. Domínguez-Crespo, a. García-Murillo, a. M. Torres-Huerta, F.J. Carrillo-Romo, E. Onofre-Bustamante, C. Yáñez-Zamora, Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 2932–2940.
- [50] M. a. D. Crespo, a. G. Murillo, a. M. Torres-Huerta, C. Yáñez-Zamora., F. de. J. Carrillo-Romo, Electrochemical behaviour of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol-gel process, *J. Alloys Compd.*, 483 (2009) 437–441.
- [51] a. Shanaghi, a. R. Sabour, T. Shahrabi, M. Aliofkhazraee, Corrosion protection of mild steel by applying TiO₂ nanoparticle coating via sol-gel method, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, 45 (2009) 305–311.
- [52] M.G.S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor, a. M.P. Simões, Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2927–2935.
- [53] J. Liu, M.K. Chaudhury, D.H. Berry, J.E. Seebergh, J.H. Osborne, K.Y. Blohowiak, Effect of Processing Conditions on Adhesion Performance of a Sol-Gel Reinforced Epoxy/Aluminum Interface, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 22 (2008) 1159–1180.
- [54] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* 18 259–341.
- [55] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Gulf Professional Publishing.
- [56] M.P. Pechini, US Patent, n°3, 330,697, (1967).
- [57] S.R. Davis, A.R. Brough, A. Atkinson, Formation of silica/epoxy hybrid network polymers, *J. Non. Cryst. Solids*. 315 (2003) 197–205.
- [58] R.B. Figueira, C.J.R. Silva, E. V. Pereira, Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, *J. Coat. Technol. Res.* 12 (2015) 1–35.
- [59] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, J.P. Bonino, J.M. Sobrino, J. Garcia, et al., New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels, *Prog. Org. Coat.*, 76 (2013) 165–172.
- [60] K. a. Yasakau, M.L. Zheludkevich, O. V. Karavai, M.G.S. Ferreira, Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024, *Prog. Org. Coat.*, 63 (2008) 352–361.
- [61] C.J. Brinker, A.L. Hurd, *J. Phys. III*. 4 (1994) 1231–1242.
- [62] A. Pepe, P. Galliano, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré, Sol-gel coatings on carbon steel: Electrochemical evaluation, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3486–3491.
- [63] S. Kirtay, Preparation of hybrid silica sol-gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance, *Prog. Org. Coat.*, 77 (2014) 1861–1866.
- [64] S. Peng, W. Zhao, Z. Zeng, H. Li, Q. Xue, X. Wu, Preparation of anticorrosion hybrid silica sol-gel coating using Ce(NO₃)₃ as catalyst, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 66 (2013) 133–138.
- [65] A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, Electrochemical performance of sol-gel derived phospho-silicate-methacrylate hybrid coatings, *J. Electroanal. Chem.*, 641 (2010) 28–34.
- [66] F. Millet, R. Auvergne, S. Caillol, G. David, A. Manseri, N. Pébère, Improvement of corrosion protection of steel by incorporation of a new phosphonated fatty acid in a phosphorus-containing polymer coating obtained by UV curing, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 285–291.

- [67] R. Suleiman, M. Khaled, H. Wang, T.J. Smith, J. Gittens, R. Akid, et al., Comparison of selected inhibitor doped sol–gel coating systems for protection of mild steel, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 49 (2014) 189–196.
- [68] P. Balan, M.J. Shelton, D.O.L. Ching, G.C. Han, L.K. Palniandy, Modified Silane Films for Corrosion Protection of Mild Steel, *Procedia Mater. Sci.*, 6 (2014) 244–248.
- [69] O. Jaubert, thèse de l'Université de Toulouse, Novembre, (2012).
- [70] J.B. Cambon, F. Ansart, J.P. Bonino, V. Turq, Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel, *Prog. Org. Coat.*, 75 (2012) 486–493.
- [71] R.Z. Zand, K. Verbeken, A. Adriaens, Influence of the Cerium Concentration on the Corrosion Performance of Ce-doped Silica Hybrid Coatings on Hot Dip Galvanized Steel Substrates, 8 (2013) 548–563.
- [72] A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré, A. Durán, Synthesis of hybrid silica sol-gel coatings containing Zn particles on carbon steel and Al/Zn coated carbon steel, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3937–3940.
- [73] H. Wang, R. Akid, Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1142–1148.
- [74] T.S. G. Tsaneva, V. Kozhukharov, S. Kozhukharov, M. Ivanova, J. Gerwann, M. Schem, Functional Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection of Aluminum Alloy and Steel, (2008) 231–238.
- [75] P. Kiruthika, R. Subasri, a. Jyothirmayi, K. Sarvani, N.Y. Hebalkar, Effect of plasma surface treatment on mechanical and corrosion protection properties of UV-curable sol-gel based GPTS-ZrO₂ coatings on mild steel, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 1270–1276.
- [76] A. Phanasgaonkar, V.S. Raja, Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 2260–2271.
- [77] Standard ASTM D 4060-95, vol. 06.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, US, (1995).
- [78] C. Li, K. Jordens, G.L. Wilkes, Abrasion-resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol-gel reactions of a triethoxysilylated diethylenetriamine and tetramethoxysilane, *Wear*, 242 (2000) 152–159.
- [79] P.H. Suegama, H.G. de Melo, a. a C. Recco, a. P. Tschiptschin, I. V. Aoki, Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2850–2858.
- [80] I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. Pellice, S. Ceré, Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid, *Surf. Coat. Technol.*, 236 (2013) 476–484.
- [81] Y. Adraider, S.N.B. Hodgson, M.C. Sharp, Z.Y. Zhang, F. Nabhani, a. Al-Waidh, et al., Structure characterisation and mechanical properties of crystalline alumina coatings on stainless steel fabricated via sol-gel technology and fibre laser processing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012) 4229–4240.
- [82] Y. Adraider, Y.X. Pang, F. Nabhani, S.N. Hodgson, M.C. Sharp, A. Al-Waidh, Deposition of alumina coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique, *Mater. Lett.*, 91 (2013) 88–91.
- [83] Y. Adraider, Y.X. Pang, F. Nabhani, S.N. Hodgson, M.C. Sharp, a. Al-Waidh, Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 9665–9670.
- [84] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings, *Mater. Lett.*, 51 (2001) 320–324.

-
- [85] Y. Adraider, Y.X. Pang, M.C. Sharp, S.N. Hodgson, F. Nabhani, a. Al-Waidh, Fabrication of titania coatings on stainless steel via laser-induced deposition of colloidal titanium oxide from sol-gel suspension, *Mater. Chem. Phys.*, 138 (2013) 245–252.
 - [86] T. Ezz, P. Crouse, L. Li, Z. Liu, Combined laser/sol-gel synthesis of Si/O/C coatings on mild steel, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 6395–6399.
 - [87] Z. Liu, Crack-free surface sealing of plasma sprayed ceramic coatings using an excimer laser, *Appl. Surf. Sci.*, 186 (2002) 135–139.
 - [88] K.K. Szkaradek, Laser melted ZrO₂-Y₂O₃ thermal barrier obtained by plasma spraying method, *J. Alloys Compd.*, 505 (2010) 516–522.
 - [89] M.F. Morks, C.C. Berndt, Y. Durandet, M. Brandt, J. Wang, Microscopic observation of laser glazed yttria-stabilized zirconia coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 6213–6218.
 - [90] S.O. Chwa, A. Ohmori, The influence of surface roughness of sprayed zirconia coatings on laser treatment, *Surf. Coat. Technol.*, 148 (2001) 87–94.
 - [91] S.-R.K. Johnson R. L., Johnson R. L., Schmidt-Rohr K., *J. Magn. Res.*, 239 (2014) 44–49.
 - [92] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Clave, B. Alonso, J.-O.Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 40 (2002) 70.
 - [93] W. c. Oliver, G. m. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
 - [94] Site du ministère en charge de la santé, [www.sante.gouv.fr.](http://www.sante.gouv.fr/), (n.d.). <http://www.sante.gouv.fr/>.
 - [95] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
 - [96] F. Ansart, R. Bleta, J.-P. Bonino, J. Esteban, O. Jaubert, M. Gressier, et al., Anticorrosion treatment of solid metal substrates using alcohol solutions containing alkoxysilanes and cerium cations, EP2766508, (2013).
 - [97] V. Meiffren, K. Dumont, P. Lenormand, F. Ansart, S. Manov, Development of new processes to protect zinc against corrosion, suitable for on-site use, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011) 329–335.
 - [98] J.-B. Cambon, thèse de l'Université de Toulouse, Décembre, (2012).
 - [99] F. Crabos, Caractérisation, évaluation et optimisation de systèmes barrière thermique industriels - Application aux turbines à gaz, Thèse Dr. Inst. Natl. Polytech. Toulouse. (1996).
 - [100] P.K. Wright, a G. Evans, Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 4 (1999) 255–265.
 - [101] T.L. Metroke, G.J.S. Apblett, Allen, Corrosion resistance properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminium alloy, *Prog. Org. Coat.*, 50 (2004) 236–246.
 - [102] M. Templin, U. Wiesnev, H.W. Spiess, Multinuclear Solid-State-NMR Studies of Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Adv. Mater.* 9 (1997) 814–817.
 - [103] P. Innocenzi, C. Figus, T. Kidchob, M. Valentini, B. Alonso, M. Takahashi, Sol-gel reactions of 3-glycidopropyltrimethoxysilane in a highly basic aqueous solution., *Dalton Trans.*, (2009) 9146–9152.
 - [104] A. Cabiacc, A. Chaumonnot, Procédé d'oligomérisation d'une charge hydrocarbonée olefinique utilisant un catalyseur à base d'une silice-alumine mésoporeuse/macroporeuse, 2010.
 - [105] M.P. Peeters, a P. Kentgens, A 27Al MAS, MQMAS and off-resonance nutation NMR study of aluminium containing silica-based sol-gel materials., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 9 (1997) 203–217.
 - [106] E. Lippmaa, a Samoson, M. Magi, High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates, *J. Am. Ceram. Soc.* 108 (1986) 1730–1735.
 - [107] J. Esteban, thèse de l'Université de Toulouse, Novembre, (2011).
 - [108] A. Marsal, thèse de l'Université de Toulouse, Décembre, (2014).

Title : Architected hybrid sol-gel coatings for corrosion and wear protection of DC04 carbon steel

Abstract : This thesis focuses on the development of a multifunctional sol-gel coating for corrosion and wear protection of pump parts. The studied material is a DC04 laminated carbon steel, very sensitive to corrosion and with an uneven topography. Feasibility of the development of an architected hybrid coating, densified on the extreme surface and prepared by the sol-gel route on the DC04 steel has been demonstrated. The architecture is based on a gradient of concentration of zirconia nanoparticles imbedded in an aluminosilicated hybrid matrix. The resulting bilayered primer in the range 5-6 microns is adherent, covering, leveling and presents high-performance anticorrosion properties, up to 1000 hours when immersed in tap water at 60 ° C. The introduction of zirconia nanoparticles in the hybrid sol allows to obtain a thicker upper layer, in the range 8-10 microns, which surface has been densified by laser treatment for few nm in deep. Architected systems were assessed by an innovative method which combines Taber wear tests, microstructural observations and analysis by electrochemical impedance spectroscopy. ^{13}C , ^{29}Si and ^{27}Al NMR spectroscopies have highlighted the importance of controlling both the organic and inorganic polymerisation reactions to obtain efficient anticorrosion coatings. Moreover, these results demonstrate that the modification of the organic-inorganic hybrid matrix structure allows the introduction of a higher amount of cerium, as corrosion inhibitor, without damage for the anticorrosive properties of the coating.

Auteur : Claire LAVOLLEE

Titre : Revêtements hybrides architecturés élaborés par voie sol-gel pour la protection anticorrosion et anti-usure de l'acier DC04

Directrices de thèse : Marie-Joëlle MENU et Marie GRESSIER

Lieu et date de soutenance : Université Toulouse III - Paul Sabatier, le 23 novembre 2015

Résumé : Ces travaux de thèse portent sur le développement d'un revêtement multifonctionnel issu de la voie sol-gel pour la protection anticorrosion et anti-usure de pièces de pompes. Le matériau d'étude est un acier laminé non allié DC04, très sensible à la corrosion et de topographie irrégulière. Il a été démontré la faisabilité du développement d'un revêtement hybride architecturé nanocomposite, densifié en extrême surface et élaboré par voie sol-gel sur l'acier DC04. L'architecture est basée sur un gradient de concentration de couches hybrides non chargées et chargées de nanoparticules de zircone. La bicouche primaire, qui est non chargée et d'une épaisseur de 5 microns, est adhérente, couvrante, nivelante et présente de très bonnes propriétés anticorrosion, jusqu'à 1000 heures lors de l'immersion dans l'eau de ville à 60 °C. L'introduction de nanoparticules de zircone dans le sol hybride permet d'obtenir une couche supérieure plus épaisse de l'ordre d'une dizaine de microns dont la surface a été densifiée par traitement laser. Les systèmes architecturés ont été caractérisés par une méthode innovante qui combine les tests d'usure Taber, les observations microstructurales et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Des analyses spectroscopiques par RMN des noyaux ^{13}C , ^{29}Si et ^{27}Al ont mis en évidence l'importance de contrôler les réactions de polymérisation inorganique et organique pour l'obtention de revêtements performants en anticorrosion. La modification de la structure de la matrice hybride organique-inorganique permettant l'insertion d'une plus grande quantité de cérium sans détériorer les propriétés anticorrosion du revêtement.

Mots clés : Acier DC04, revêtement architecturé hybride, sol-gel, anticorrosion, anti-usure

Discipline : Sciences et Génie des Matériaux

Laboratoire : Institut Carnot CIRIMAT - Université Toulouse III - Paul Sabatier
118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 09